

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-505573

(43) 公表日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 3 C 14/06

識別記号

F I

C 2 3 C 14/06

H

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-532279
(86) (22) 出願日 平成9年(1997) 3月11日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 11月12日
(86) 国際出願番号 PCT/EP 97/01234
(87) 国際公開番号 WO 97/34023
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 9月18日
(31) 優先権主張番号 19609647. 2
(32) 優先日 1996年3月12日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 ハウツァー インダストリーズ ベスロー
テン フェンノートシャップ
オランダ, アーエー フェンロ 5900, グ
ロエトホフシュトラート 27
(72) 発明者 ミュンツ, ヴォルフデーター
イギリス, シェフィールド エス7 1エ
スエル, オークデイル ロード 14
(72) 発明者 スミス, イアン
イギリス, シェフィールド エス7 1エ
スエヌ オークデイル ロード, ファウン
トサイド 5
(74) 代理人 弁理士 志賀 富士弥 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イットリウムを使用する硬質材料コーティングおよびその蒸着方法

(57) 【要約】

高温における耐摩耗性を増大するために少量のイットリウムを添加した三元硬質材料層について説明する。

【特許請求の範囲】

1. カソードアーク蒸発またはスパッタリング、またはスパッタリング／カソードアーク蒸発またはスパッタリング／低電圧電子ビーム蒸発または低電圧蒸発／カソードアーク蒸発の組合せプロセスによって製造され、窒化物または浸炭窒化物からなる二元、三元または四元硬質材料層から構成され、その層が約0.1～4 at %のイットリウムを含むことを特徴とする、硬質材料コーティング。
2. 前記層が10～70 at %のAl含量の三元硬質材料層TiAlNから構成され、この層に0.1～4 at %のイットリウムが含まれることを特徴とする、請求項1に記載の硬質材料コーティング。
3. 前記層が〈200〉選択方位を有する多結晶面心立方構造からなることを特徴とする、請求項2に記載の硬質材料コーティング。
4. パターン(111)、(220)、(311)からの主要なXRDピークの強度が、(200)ピークの強度より少なくとも70%だけ小さいことを特徴とする、請求項2または3に記載の硬質材料コーティング。
5. (200) XRDピークの半値全幅(FWHM)が 2θ の 1° より大きいことを特徴とする、請求項2、3または4のいずれかに

記載の硬質材料コーティング。

6. 前記イットリウムが前記コーティングの成長方向に不均一に分布することを特徴とする、請求項2または3に記載の硬質材料コーティング。
7. 前記イットリウムの含量が約1.5～2.0 at %に達することを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の硬質材料コーティング。
8. 前記イットリウムをイットリウムとスカンジウムの合金と交換することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の硬質材料コーティング。
9. 前記スカンジウムの含量が50 at %に達することを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の硬質材料コーティング。
10. 基板に隣接するベース層が実質的にイットリウムを含まないことを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の硬質材料コーティング。
11. 前記コーティングが、0.1～4 at %のY含量のTiAlN/TiN、

TiAlN/ZrN、TiAlN/CrN、TiAlN/MoN、TiAlN/WNの多層規則格子からなることを特徴

とする、請求項1～10のいずれかに記載の硬質材料コーティング。

12. 前記コーティングが、TiAlN/TiN、TiAlN/ZrN、TiAlN/CrN、TiAlN/MoN、TiAlN/WNの多層規則格子からなり、前記Yが規則格子コーティングのTiAlN層に取り込まれることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の硬質材料コーティング。

13. 全金属含量の1～10at%、好ましくは2at%がCrからなることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の硬質材料コーティング。

14. イットリウム代わりにCrを使用することを特徴とする、請求項13に記載の硬質材料コーティング。

15. 前記層に30～70at%の追加の炭素含量が存在することを特徴とする、請求項1～14のいずれかに記載の硬質材料コーティング。

16. 前記炭素が外側の層領域にのみ導入され、その外側の層領域の層厚が0.5～1 μ mに達することを特徴とする、請求項15に記載の硬質材料コーティング。

17. 硬質PDVコーティングの全層厚が、前記層の組成と無関係

に約1.5～5 μ mに達することを特徴とする、請求項1～16のいずれかに記載の硬質材料コーティング。

18. Ra0.010 μ mまで研磨した基板上の硬質PDVコーティングの表面粗さが、Ra0.050 μ m以下の値に達することを特徴とする、請求項1～17のいずれかの記載の硬質材料コーティング。

19. 前記基板の材料が高速度鋼(HSS)または硬質合金からなり、コーティングする部品が、ツイストドリル、フライス、リーマ、交換可能な切断火口、またはスタンピングパンチや鍛造型などの総形バイトによって形成されることを特徴とする、請求項1～18のいずれかに記載の硬質材料コーティング。

20. 少なくとも一つのカソードがY含有ターゲットを備えず、コーティングす

る基板がY含有ターゲットに間欠的にさらされるようにその基板を回転可能な基板取付装置に取付けるマルチターゲット蒸着装置を使用することを特徴とする、請求項1～19のいずれかに記載の硬質材料コーティングで基板をコーティングするPVD法。

21. 4つのカソード、特に4つの縦置き線状カソードを有し、その一つだけがY含有ターゲットを備え、コーティングする基板が少なくとも二重の基板回転を許容する回転可能な基板取付装置に取付

けられる4ターゲット複合アーク／不釣り合いマグネトロンPVD蒸着装置内で前記コーティングが蒸着されることを特徴とする、請求項20に記載の方法。

22. カソードアークエッチングのカソードとして使用される前記カソードの一つが特にCrターゲットを備え、他の3つのカソードの位置にTiAlターゲットを備え付け、これらの3つのカソードの一つだけがY含有ターゲットを備えることを特徴とする、請求項20または21に記載の方法。

23. マルチターゲットPVDコーティング装置、特にアークコーティング装置のTiAlの少なくとも一つにCrを混入して、イットリウムの代わりに任意に使用することを特徴とする、請求項22に記載の方法。

24. 実質的にイットリウムを含まない基板上へのベース層、即ちイットリウムがその層の意図的成分としてよりも不純物として存在するベース層の蒸着後に、イットリウムを含むターゲットの後方のカソードを最初にONにすることを特徴とする、請求項19～23のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

イットリウムを使用する硬質材料コーティングおよびその蒸着方法

関連分野

本発明は、高温環境で使用するエンジニアリングコンポーネント用のPVDハードコーティング材料（PVD硬質塗料）、特に、材料の無冷却剤および無潤滑剤切削用の工具のPVDハードコーティング材料に関する。

従来の技術

材料の無冷却剤および無潤滑剤切削、特に型鋼またはアルミニウム合金のような金属の無冷却剤および無潤滑剤切削は、特に自動車工業において重要性がますます増大している。

既知のPVD法およびCVD法によって蒸着したTiN層およびTiCN層は、この目的を達成することができない。いずれも400℃より高い作動温度で酸化し始めて、特に切削端でかなり摩耗するからである。これは、生成される酸化物が非常に脆く、それらの低い接着強度および異なる熱膨張のためにTiNまたはTiCNコーティングから碎けるからである。そのため、高温で切削作業中に縁領域の層の厚さが連続的にかなり減少する。総形バイトでも同様の効果が生じ得る。

硬質材料コーティングとしてPVD法に適用されるTiAlNは、

酸化工程に耐えるためより適していることがわかった。例えば、硬質材料層が50at%のTiと50at%のAlからなる場合に酸化し始める温度を700～800℃まで上昇させることができるこ

とが報告されている（W.-D. Münz, J. Vac. Sci. Technol., A4(6) (1986) 2117）。

より多くのAl含量、即ち、それぞれの金属含量の70at%までのAl含量も報告されている。タービンプレードのコーティングの分野では、イットリウムを添加することにより、CoCrAlYのような超合金または酸化ジルコニウムの断熱層の耐酸化性が増大することが知られている。

硬質材料のコーティングの分野では、10at%以上のY含量のTiYNの層

が報告されているが、この層は、主としてその脆性のために工業的使用に適しないことがわかった(J.R. Roos, J.P. Celis, E. Vancoille, H. Veltrop, S. Boelens, F. Jungblut, J. Ebberink, H. Homberg, Thin Solid Films, 193/194 (1990) 1543)。

発明の概要

本発明の目的は、硬質材料コーティングとそれぞれの基板との間の界面を熱的に安定させること、および酸化の発現をさらに減少させることである。

この目的のため、本発明では、二元、三元または四元TiAl多成分層に少量のイットリウムを添加することを提案する。イットリウムは、コーティングの成長方向に対して不均一に分布するのが好ましい。これは、分布が基板表面に垂直に均一でないことを意味す

る。

特に、純粋なイットリウムまたはイットリウムとスカンジウムを含む合金を周知のTiAlNに添加する。

本発明によれば、イットリウムは、三元TiAlN合金またはTiAlN/CrN、TiAlN/ZrN、TiAlN/TiN、TiAlN/MoNおよびTiAlN/WNの多層コーティング中に0.1~4.0at%の濃度範囲で加えるのが好ましい。イットリウムのパーセント値は、金属成分のみのパーセントとして見積られている。TiおよびAl成分の1.5~2.0at%のY含量だけを使用するのが好ましい。

工具のコーティングは、スパッタリング（不釣り合い（アンバランス）マグネトロンUBM）（W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol., 4

8 (1991) 81）、カソードアーク蒸発（例えば舵取りアーク即ち制御アーク）、

またはカソードアーク蒸発/スパッタリングとしての

組合せ方法（W.-D. Münz, D. Schulze, F.J.M. Hauzer, Surf. Coat.

Technol., 50 (1992) 169）、またはスパッタリング/低電圧電子ビーム蒸発（

アノードアーク蒸発)、または低電圧蒸発/カソードアーク蒸発の組合せによって生成するのが好ましい。

ハードコーティングの成長方向におけるイットリウムの不均一な分布は、蒸着条件の特別な選択によって達成される。基板表面に平行なイットリウムの横方向の分布はできるだけ均一でなければならない。成長方向の不均一な分布は、マルチターゲット不釣り合いマグネトロンスパッタリング装置を使用することによって得られる。図1は、工業的な4ターゲットPVDコータの断面を示している(詳

細な説明: W.-D. Münz, D. Schulze, F. J. M. Hauzer, Surf. Coat.

Technol., 50 (1992) 169)。真空室のドアに4つのカソードが縦に取付けられる。これらのカソードは線形に設計されている。60 cm × 20 cmの典型的な寸法の4つの矩形のターゲット(ターゲットの厚さ: 1 ~ 2 cm)が4つのカソードに取付けられる。コーティングする基板(図中では基体として示す)は、図1に示すように回転ターンテーブルに取付けられる。これらの基板は、図1の矢印によって描かれるように3倍のプラネタリー回転にさらされる。コーティング中、これらの基板はカソードからスパッタされた気化した原子を集める4つのすべてのカソードを通る。合金材料の均一な分布が必要な場合には、4つのすべてのターゲットに同一のスパッタリング材料を取付けなければならない。TiAlYNの蒸着の場合には、4つのすべてのカソードは同一の組成のターゲットを備えなければならない。

イットリウムが蒸着プロセスに含まれるマルチターゲット蒸着装置内のすべてのターゲットにわたって等しい濃度に分布する場合のように、イットリウムが硬質材料層全体の厚さにわたって均一に取り込まれるのを避けることが本発明の好ましい特徴である。

従って、本発明によれば、イットリウムが硬質材料層全体の厚さにわたって不均一に分布し、この特別な分布は、イットリウムをすべてのターゲット中に合金にしないで且つ好ましくは単一のターゲットにのみ合金にするマルチターゲット蒸着装置内で得られる。

発明の実施形態

本発明の有利な具体例は、サブクレームに記載するとともに図1～図8に関連して以下の例に説明する。

イットリウムがTiAlNの蒸着プロセス内に含まれるすべてのターゲットにわたって等しい濃度に分布するマルチターゲット蒸着装置を使用すると、イットリウムが硬質材料層全体にわたって均一に取り込まれることを示すことができる。

これは、硬質窒化物のコーティング、例えばTiAlNの上面への緻密な酸化物層の生成に影響を及ぼすが、温度上昇とともに窒化物のコーティングと基板との間の界面の変動が起こる。この変動は、上述したコーティングの成長方向にYの不均一な分布によって防止することができるだけであった。

詳しくは、以下のターゲットアセンブリを使用していた。舵取りアーク／不釣り合いマグネトロン蒸着プロセスの組合せのために、一つのカソードにCrターゲットを設けた。このCrターゲットは、舵取りアーク放電内で金属イオンエッチングプロセスを行い、真空内できれいな基板表面を確立するために使用した。Crは、基板表

面に蒸着して蒸着したTiAlN (W.-D. Münz, I. v. Smith, L. A.

Donohue, V.S. Brooks, ドイツ特許出願第195 47 305.1号) またはTiAlYN内の成長欠陥を生ずる液滴の生成を減少させるために、ターゲット材料として選択した。2つのターゲットは、50 at %のTiと50 at %のAlからなるものであった。典型的に48 at %のTiと48 at %のAlと4 at %のYからなるY含有ターゲットを2つのTiAlターゲット間に取付けた。

図1は、実際のターゲットアセンブリを示している。図2には、

概略的なプロセスの順序を示している。この図から、不釣り合いマグネトロンによるハードコーティングの蒸着が最初にTiAlYターゲットを使用しないで開始することもわかる。純粋なTiAlNベース層の蒸着は、TiAlNbNのよう

に、またはTiAlYNについて上述した場合のように、TiAlN四元コーティングの付着力を高める。

また、Crカソードは、非常に低い出力レベルで不釣り合いマグネトロンモードでTiAlNとTiAlYNの蒸着中に使用した。TiAlターゲットとTiAlYターゲットは8～10 kWで作動させたが、Crターゲットは0.2～1 kW、典型的には0.5 kWで作動させた。最初に、TiAlターゲットからのクロソコンタミネーションを防止することを考えた。しかし、低クロム含量のコーティングは、純粋なTiAlNコーティングと比較すると、耐酸化性を増大させることがわかった。コーティングパラメータの詳細な組合せを表1に示す。

表1： 典型的なターゲットの大きさ60 cm×20 cmの4カソード複合アーク／不釣り合いマグネトロンのPVDコーティング装置用の重要なプロセスパラメータ

<u>工程段階</u>	<u>単位</u>	<u>パラメータ範囲</u>	<u>推奨条件</u>
<u>基板加熱温度</u>	℃	250～550	450
<u>金属イソエッチング</u>			
ターゲット材料	at%	100 Crまたは	100 Cr

	at%	100 Mo	
アルゴン圧力	mbar	$0 \sim 5 \cdot 10^{-3}$	$0.3 \sim 0.6 \times 10^{-3}$
電流	A	50~200	100
基板バイアス	V	-1800~-1500	-1200
温度	℃	350~550	420~450
所要時間	min	1~20	10

蒸着ベース層(UBM)

全圧力(Ar+N ₂)	mbar	$2 \sim 10 \times 10^{-3}$	3.15×10^{-3}
アルゴン圧力	mbar	$1.5 \sim 9 \times 10^{-3}$	3.25×10^{-3}
UBMカソード数		2	2
TiAl当りの出力	kW	6~12	8
カソード			
Crカソードの出力	kW	0~1.5	0.5
バイアス電圧	V	-50~-100	-75
バイアス電流密度	mA/cm ²	2~5	3
温度	℃	350~550	420~450
膜厚	μm	0.1~2	0.2

TiAlYNの蒸着

全圧力(Ar+N ₂)	mbar	$2 \sim 10 \times 10^{-3}$	3.5×10^{-3}
アルゴン圧力	mbar	$1.5 \sim 9 \times 10^{-3}$	3.25×10^{-3}
TiAl出力(2x)	kW	6~12	8
TiAlY出力(1x)	kW	6~12	8
Cr出力	kW	0.2~1.5	0.5
バイアス電圧	V	-50~-100	-75

ハイパース電流密度	mA/cm ²	2~5	3
温度	℃	350~550	420~450
膜厚	μm	2~6	3~5
基板冷却温度	℃	150~300	200+

表1に示す「好ましい蒸着条件」を使用すると、WDX（波長分散X線分析）によって、硬質材料コーティングの金属成分が以下の膜組成であることがわかった。

40 at% Ti

56 at% Al

2 at% Y

2 at% Cr

SNMS（二次中性質量分析法（Secondary Neutral Mass Spectroscopy））を使用して、図3～図5にYの不均一な取込みによるハードコーティングとスチール基板との間の界面の安定化を示す。

図3は、全膜厚範囲にわたるコーティング成分Al（4）、Ti（6）、Cr（7）、N（3）の完全に均一な分布を示している。金属濃度の強度は、非修正値で与えられている。このコーティングではYを取り込んでいない。従って、Yは低濃度の不規則な元素として識別されるだけである。この試料を空气中で800℃で1時間熱処理した。この熱処理にもかかわらず、Feの信号（8）の急激な減衰が観察され、ハードコーティング中へのFeの顕著な分散が起らなかったことを示している。酸素の信号（1）の急激な増加とNの信号（3）の平行な減少によって示されるように、やや薄

い酸化物層がTiAlNコーティングの上面に生成される。

しかし、熱処理温度が900℃まで高くなると、コーティング中へのFeのかんりの分散が観測されている（図4）。表面の酸化物層の生成が増大する。信号4（Al）、5（Ti）、1（O）、3（N）の形状から、殆どNを含まない酸化物にはAl酸化物とTiAlN膜との間に濃Al上面層と濃Ti酸化物が生成

されることがわかる。このTiAlNコーティングの上面のNを含まないサンドイッチ状の酸化物の生成は、以前の研究により確認されている (D.

McIntyre, J. E. Greene, G. Håkansson, J.-E. Sundgren, W.-D.

Münz, J. Appl. Phys. 67 (1990) 1542)。観測されたデータ (図 4

の点「A」)からの補外法により、 $0.8\ \mu\text{m}$ の酸化物の膜厚を推定できる。コーティング中へのYの不均一な取込みは、SNMS分析によって得られる結果を完全に変える (図5)。800℃の場合と同様に、Feの信号6の急激な減衰が界面に観測され、Feの分散が完全に抑制されることを明確に示している。

Y自体は、上面の酸化物と界面との間に均一に分布しているように見える。SNMSは、層状物の分解を許容せず、従って、コーティング中へのYの不均一な取込みを許容しない。基板ホルダーの回転のため、Yの濃度は、例えば成長方向に略正弦的に変化する層状物の濃度とみなすことができる。SNMSは、濃Al酸化物がYを含まないものより多いか少ないかを示すとともに、YがTi酸化物の部分に取り込まれているかを示すものが存在するか否かを示すだけである。また、サンドイッチ状の酸化物の膜厚は、Yの取込みによって約 $0.65\ \mu\text{m}$ の膜厚まで減少する。

硬質窒化物コーティングの上面への不活性化酸化物コーティングの生成に対する低濃度のYおよびCrの耐酸化性への影響は、TG (熱質量) 分析によっても立証された。図6は、900℃の温度で空気中で10時間までの反応時間にわたって記録された等温線を示している。ホットエアでTiAlNの反応中の酸化により2at%のCrが重量増加を既に減少させているのがわかる。しかし、コーティング中に「不均一」モードでYを添加したときに最も顕著に改良されることがわかった。

比較のために、図6にTiNの酸化挙動も示している。900℃におけるTiO₂の自発的な生成のために重量増加が急激に増大することがわかる。コーティングは1時間後に既に完全に酸化されている。従って、この温度範囲ではステン

レスチール基板材料がわずかに酸化するだけであるために、さらに重量増加することは観測されない。

一つのターゲットへのYの離散的な濃度により、コーティングの成長機構の実質的な影響を受ける。

Yを含まないコーティングは、X線分析において顕著な $\langle 111 \rangle$ 選択方位を示した。図7aは、 $\text{Ti}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{N}$ コーティングのXRD図を示している。連続的なY分布を有する TiAlN のXRD図は、ピークが多少広がっているが非常に似ており、多結晶コーティングのより高い内部応力およびより小さい粒径を示している。単一のターゲットからYを取り込むと、XRDスペクトルが完全に変わる。図7bに示すように、 $\langle 111 \rangle$ 選択方位は、非常に小さくなった鋭いピークを有する $\langle 200 \rangle$ 選択方位に変わる。両方の

より広いピークと $\langle 200 \rangle$ 選択方位は、成長膜のより小さい粒径と連続的な再核生成を示している。

上述した界面の徹底した熱安定化は、例えば図1に示すようなターゲット配置条件の下で達成できることがわかった。また、カソードアーク蒸発装置に非常に良く使用されるような一連の小さい円形カソードのカソード配置と比較して、線状のカソードは、基板表面に平行でカソード全長の全高さを横切ってY含量の非常に均一な分布を許容する。

コーティングの成長方向のYの不均一な分布によって生ずる連続的な再核生成および微粒化の仮定は、断面TEM（透過型電子顕微鏡検査）分析によって高められる。

図8aおよび図8bは、コンピュータ処理されたTEM画像を示し、図8aは、以前の研究において報告された TiAlN コーティングの典型的な柱状成長を示している（G. Håkansson, J.-E. Sundgren, D. McIntyre, E. Greene, W.-D. Münz, Thin Solid Films,

しかし、図8 bは、界面のすぐ近くだけに規則的な柱状成長を明確に示す微細粒膜成長を証明している。コーティングのこの部分には、図2に示すようにベース層が蒸着した。また、図8 bは、減少する粒径に沿った明らかに延長された酸素の拡散通路のためにY含有TiAlNコーティングの酸化の減少についての理解を確認している。また、細粒ハードコーティングが高い内部応力を受けることも知られている。従って、この傾斜付界面によりコーティングの付着に対する内部応力の影響を減少させなければならないので、TE

Mの結果により、Yを含まないベース層の導入が正しいことがわかる。細粒TiAlYNのより高い内部応力は、典型的にHK2400のYを含まないコーティングと比較して、強化硬度HK2700によって定量化することもできる。

実験により、イットリウムをスカンジウムとの合金にすると、上述したYの取込みによって生ずる効果をさらに向上できることが示された。50 at %のYと50 at %のScの典型的な組成物が顕著な効果を奏することがわかった。

尚、イットリウムの有利な影響をもたらすために、硬質材料層自体を非常に滑らかにすることを示した (W.-D. Münz, I.V. Smith,

L.A. Donohue, J.S. Brooks, 特許出願第19547 305.1号)。

例えば、カソードアーク放電蒸発中の液滴の生成によって生ずる $Ra = 0.150 \sim 0.3 \mu m$ の範囲の表面粗さでは、不冷却操作におけるツイストドリルの切削挙動がやや制限される。しかし、 $Ra < 0.050 \mu m$ の粗さでは、耐用年数を実質的に向上させることがわかった。

ツイストドリルについて以下の試験を行った。

工具 ツイストドリル 直径 8 mm

止まり穴 直径 27 mm

切削した材料 GG27 (試験鉄)

切削速度 60 m/min

送り量 0.2 mm/回転数

穴あけ試験により以下の結果が得られた。

コーティングしないものの穴あけ

17穴

TiAlNの穴あけ ($Ra = 0.15 \sim 0.20 \mu m$)

100穴

TiAlNの穴あけ ($Ra \leq 0.05 \mu m$)

250穴

TiAlYNの穴あけ ($Ra \leq 0.05 \mu m$)

600~1,100穴

参考文献

W.-D. Münz, J. Vac. Sci. Technol. A4 (6) (1986) 2117

J.R. Roos, J.P. Celis, E. Vancoille, H. Veltrop, S. Boelens, F. Jungblut,

J. Ebberink, H. Homberg, Thin Solid Films, 193/194 (1990)
1542

W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol. 48 (1991) 81

W.-D. Münz, D. Schulze, F.J.M. Hauzer, Surf. Coat. Technol.
50 (1992) 169

W.-D. Münz, Werkstoffe und Korrosion, 41 (1990) 753

W.-D. Münz, I.V. Smith, L.A. Donohue, J.S. Brooks,
ドイツ特許出願第195 47 305.1号

W.-D. Münz, T.T. Trink, T. Hurkmans, D44 05 477A1

D. McIntyre, J.E. Greene, G. Håkansson, J.-E. Sundgren, W.

-D. Münz,

J. Appl. Phys. 67 (1990) 1542

G. Håkansson, J.-E. Sundgren, D. McIntyre, J.E. Greene, W.

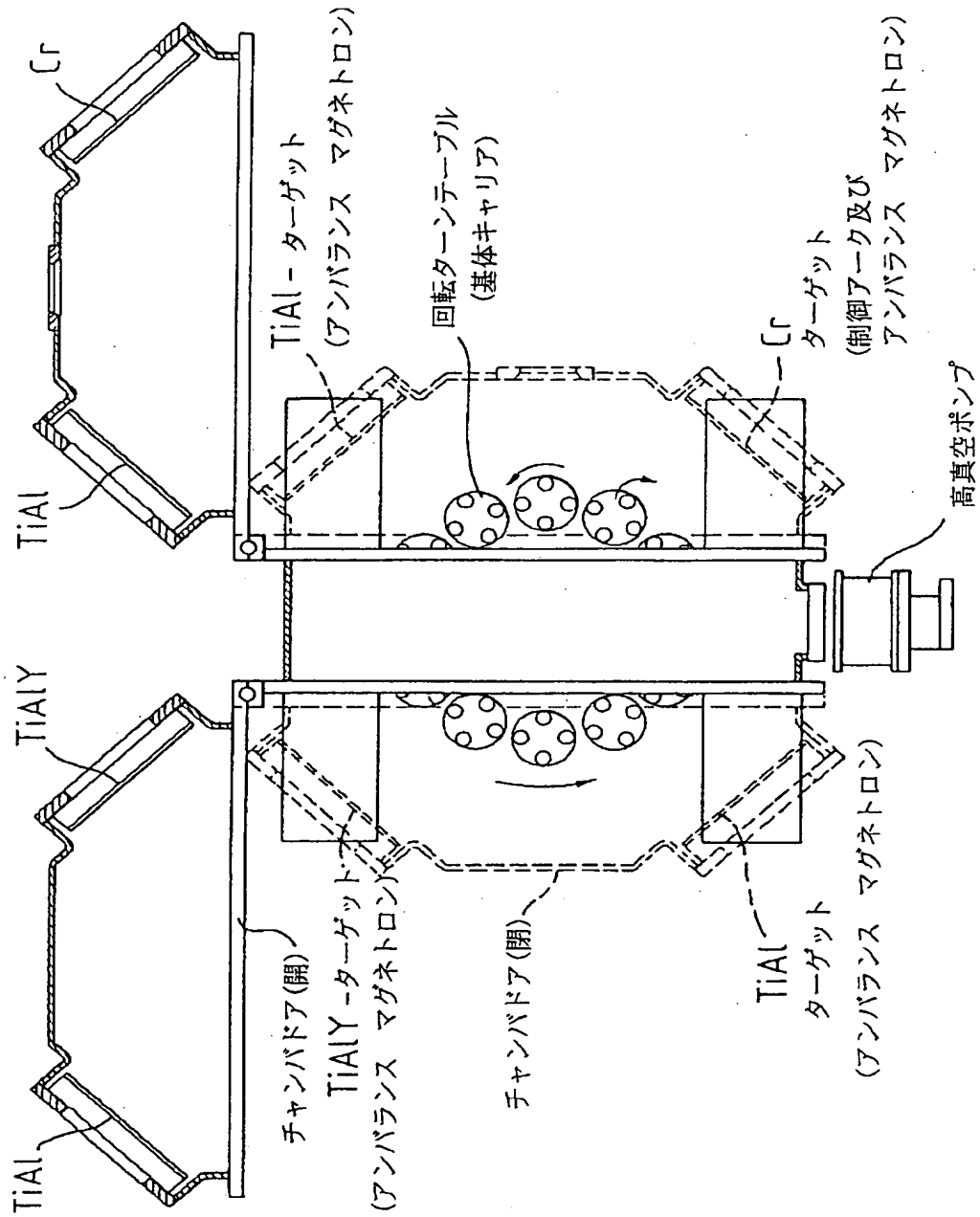
-D. Münz,

Thin Solid Films, 153 (1987) 55

【図1】

Fig.1 PVD コーティングシステム

(断面)



【図 2】

Fig. 2

デポジション プロセス

(概略)

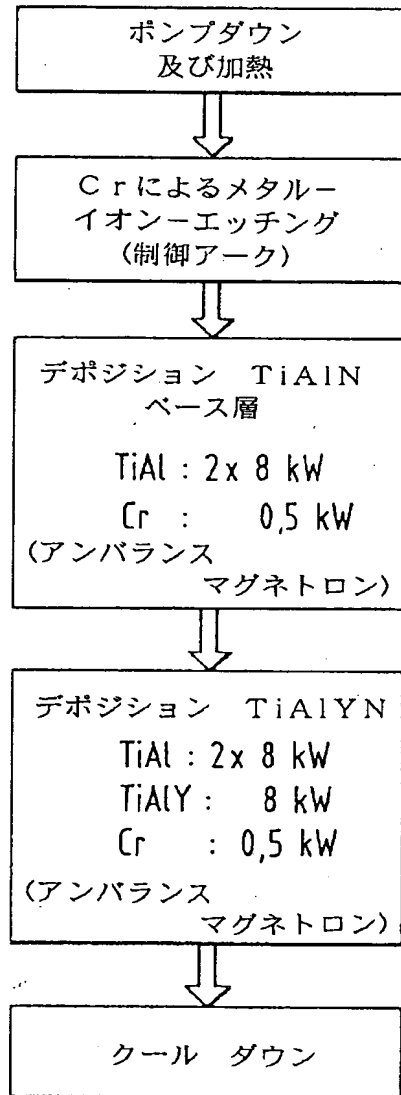
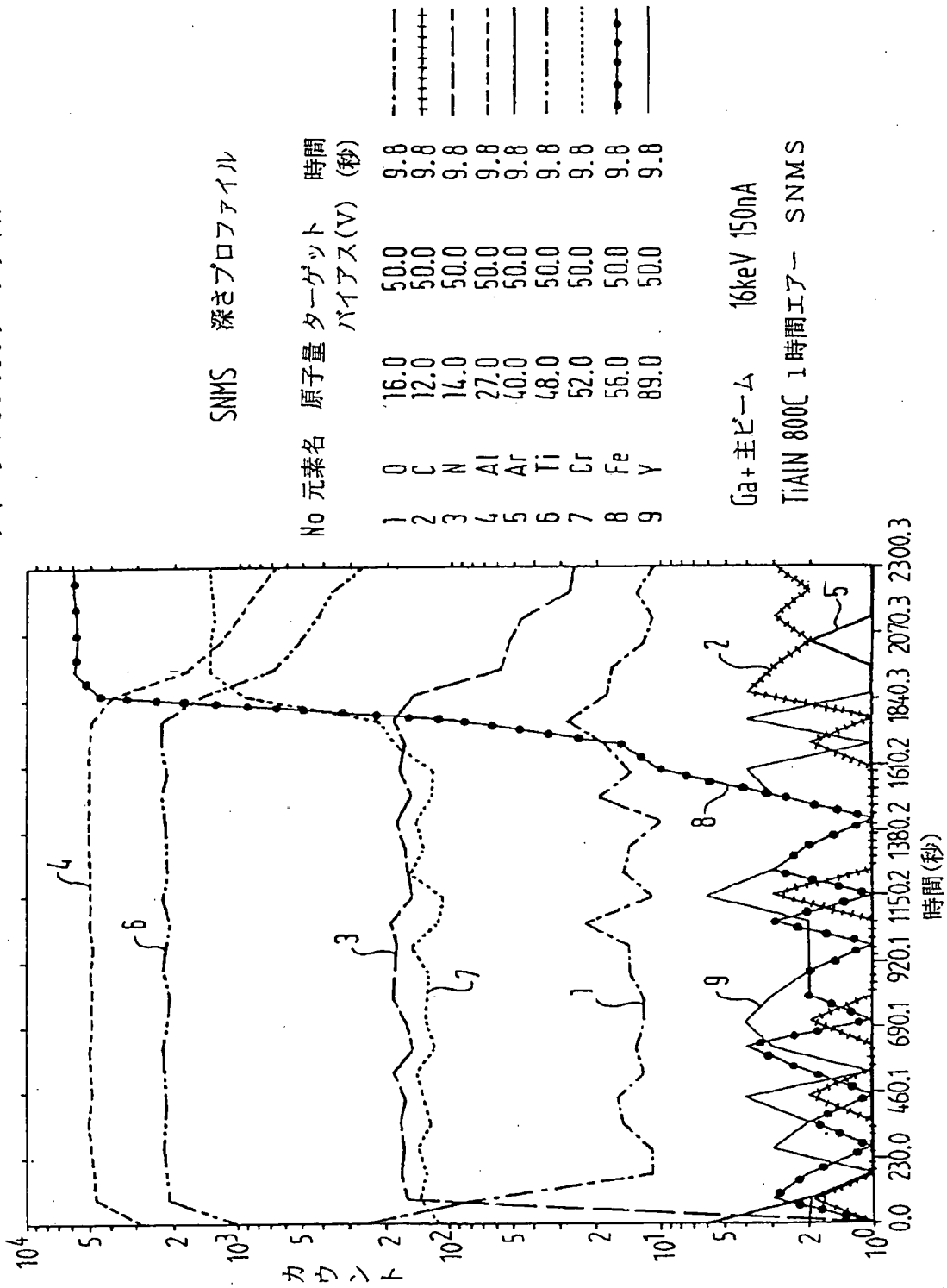


Fig. 3 800℃/1hでの空气中熱処理後における、Yを用いない
TiAlNコーティングのSNMSプロファイル



【図4】

Fig. 4 900°C/1hの空气中熱処理における、Yを用いない
TiAlNコーティングのSNMSプロファイル

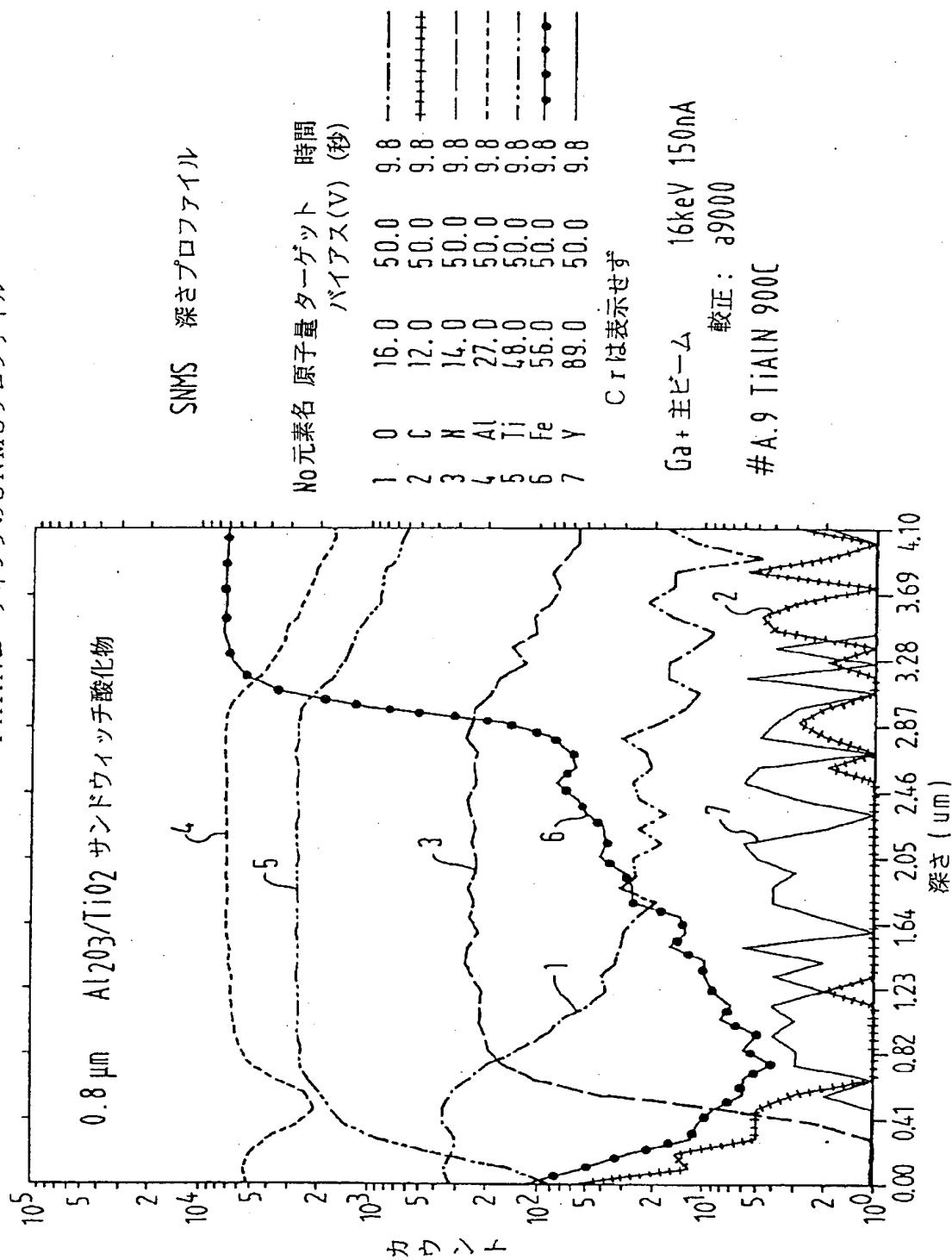
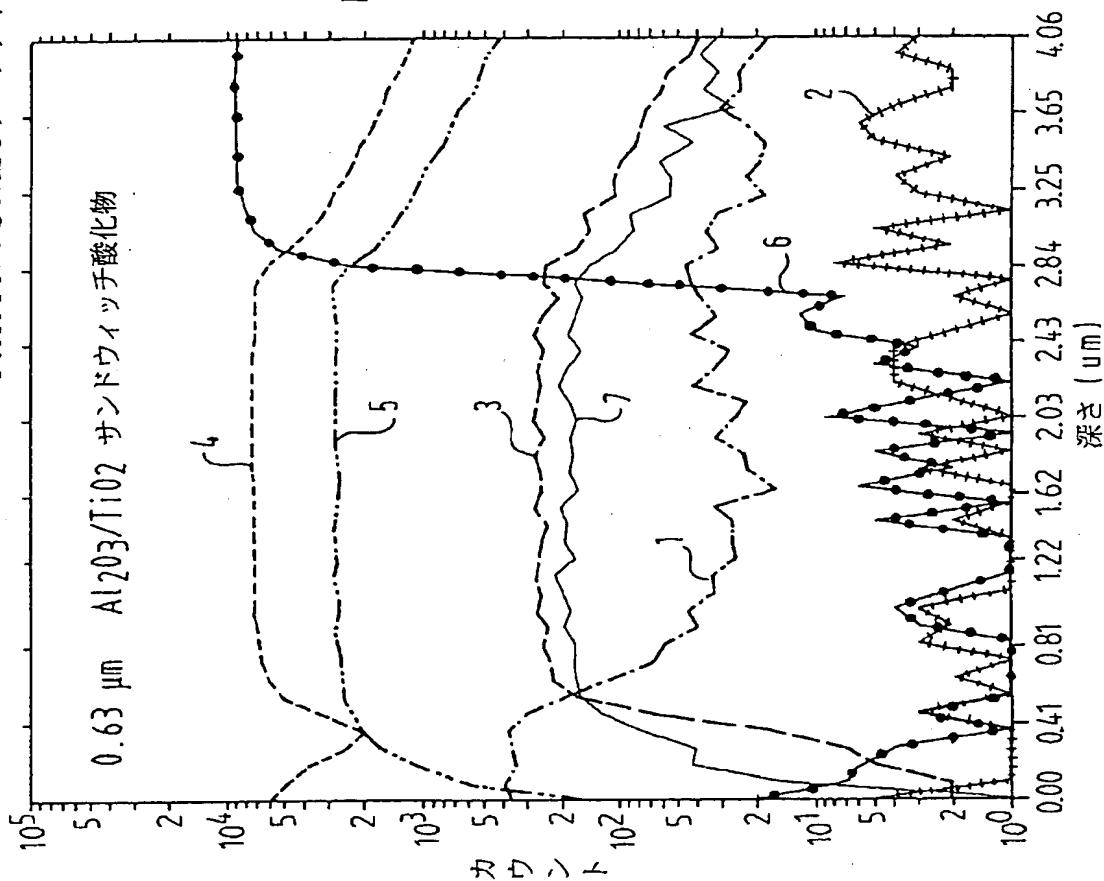


Fig. 5 900℃/1hの空气中での熱処理後における
TiAlYNのSNMSプロファイル



SNMS 深さプロファイル

No	元素名	原子量	ターゲット	時間
1	O	16.0	50.0	9.8
2	C	12.0	50.0	9.8
3	N	14.0	50.0	9.8
4	Al	27.0	50.0	9.8
5	Ti	48.0	50.0	9.8
6	Fe	56.0	50.0	9.8
7	Y	89.0	50.0	9.8

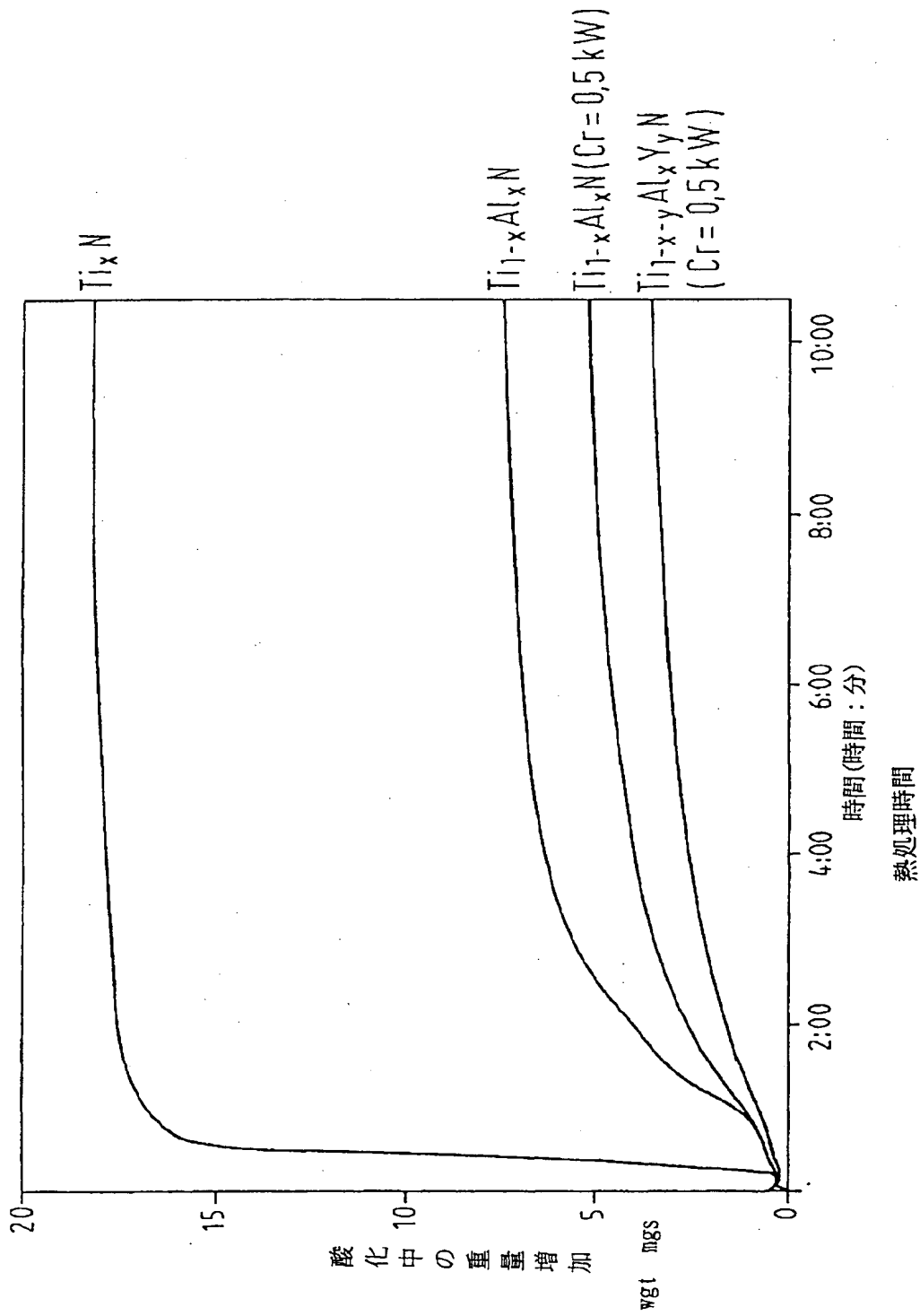
Crは表示せず

Ga+主ビーム 16keV 150nA
校正: y9000
#Y.9 TiAlN 900C

【図5】

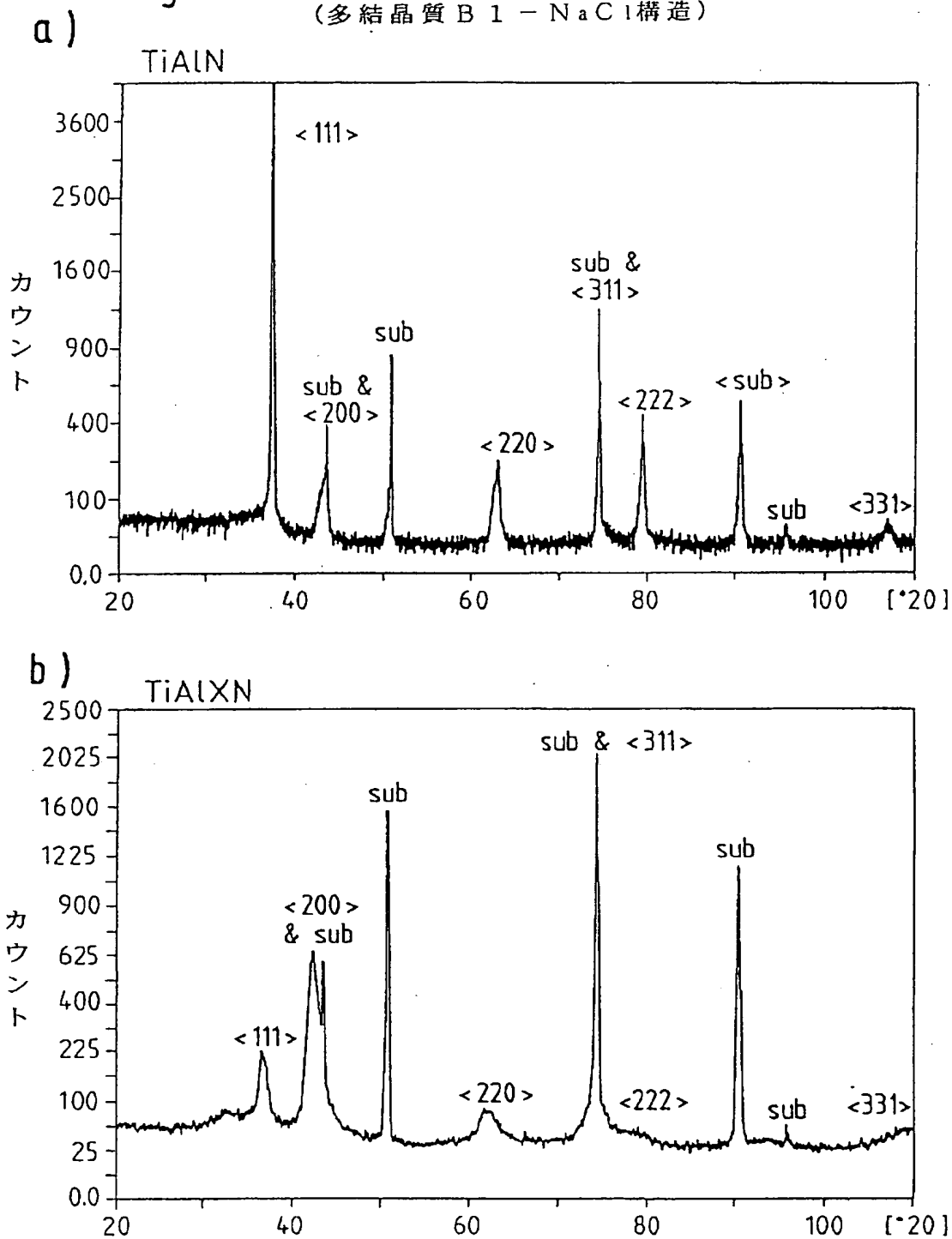
【図6】

Fig.6 種々のハードコーティングの等温重量測定

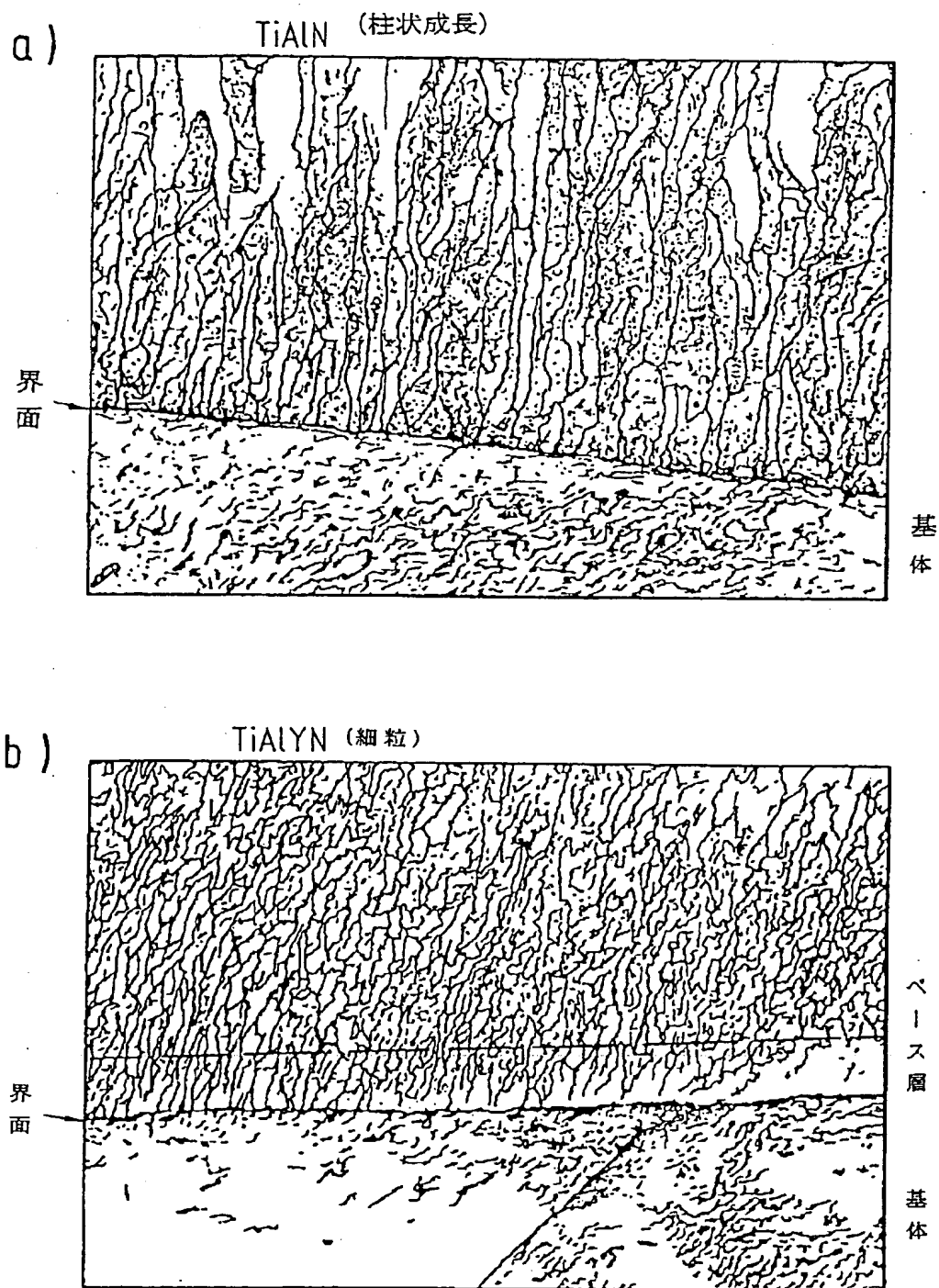


【図7】

Fig.7 TiAlN及びTiAlYNのXRD分析
(多結晶質B1-NaCl構造)



【図8】

Fig.8 コンピュータ処理TEM断面イメージ
(50000倍)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 97/01234		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C23C14/06 C23C14/32 C23C14/35		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
	Relevant to claim No.	
X	WERKSTOFFE UND KORROSION, vol. 41, 1990, pages 753-754, XP000673756 W.-D. MÜNZ: "Oxidation resistance of hard wear resistant Ti0,5Al0,5N coatings grown by magnetron sputter deposition" cited in the application see the whole document ---	1,2
X	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, vol. 13, no. 5, 1 September 1995, pages 2303-2309, XP000550436 YU Z ET AL: "PREPARATION AND PROPERTIES OF TI(Y)N COATINGS" see the whole document --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 June 1997	Date of mailing of the international search report 24. 06. 97	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Flink, E	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.

PCT/EP 97/01234

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 171 (C-178), 28 July 1983 & JP 58 077564 A (INOUE JAPAX KENKYUSHO KK), 10 May 1983. see abstract ---	1
A	DE 44 05 477 A (HAUZER HOLDING) 24 August 1995 cited in the application see page 2 - page 3; figure 3 ---	18-24
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 10, no. 9, 1 May 1991, pages 503-505, XP000215823 MICHALSKI A: "STRUCTURE AND USEFUL PROPERTIES OF MULTI-COMPONENT TITANIUM NITRIDE OBTAINED BY PULSE PLASMA DEPOSITION" see the whole document ---	13
A	RUSSIAN ENGINEERING RESEARCH, vol. 13, no. 8, 1 January 1993, pages 35-37, XP000458433 SAIDAKHMODOV R KH ET AL: "ION-PLASMA TITANIUM, CHROMIUM, AND VANADIUM NITRIDE-CONTAINING COATINGS" see the whole document ---	13
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 73, no. 12, 15 June 1993, pages 8580-8589, XP000381378 ADIBI F ET AL: "EFFECTS OF HIGH-FLUX LOW-ENERGY (20-100 EV) ION IRRADIATION DURING DEPOSITION ON THE MICROSTRUCTURE AND PREFERRED ORIENTATION OF Ti0.5Al0.5N ALLOYS GROWN BY ULTRA-HIGH-VACUUM REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING" see the whole document -----	3-5

Information on patient family members

PCT/EP 97/01234

Form PCT/ISA/211 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

- (72)発明者 ドノヒュー, リー エイドリアン
イギリス, シェフィールド エス7 1エ
フジー アビーデイル ロード 157
- (72)発明者 ブルックス, ジョン スチュアート
イギリス, シェフィールド エス11 9エ
ルジー ドブクロフト ロード 245

1. JP,11-505573,A(1999)

THIS PAGE BLANK (JSPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. Hard material coating which is manufactured according to combination process of cathode arc evaporation, sputtering or sputtering / cathode arc evaporation, sputtering / low-battery electron beam evaporation, or low-battery evaporation / cathode arc evaporation, consists of hard material layers, and is characterized by the layer containing about 0.1 to 4 at% yttrium. [of the duality which consists of a nitride or a carbonitriding object, 3 yuan, or 4 yuan]
2. Hard material coating according to claim 1 which said layer consists of 3 yuan hard material layers TiAlN of 10 - 70at% aluminum content, and is characterized by containing 0.1 - 4at% yttrium in this layer.
3. Hard material coating according to claim 2 characterized by said layer consisting of polycrystal face centered cubic structure which has <200> preferred orientation.
4. Hard material coating according to claim 2 or 3 to which reinforcement of main XRD peaks from pattern (111), (220), and (311) is characterized by small thing only at least 70% [reinforcement / of a peak (200)].
5. (200) Hard material coating given in either of claims 2, 3, or 4 which is characterized by full width at half maximum (FWHM) of XRD peak being larger than 1 degree of 2theta.
6. Hard material coating according to claim 2 or 3 characterized by distributing said yttrium in growth direction of said coating at ununiformity.
7. Hard material coating according to claim 1 to 6 characterized by content of said yttrium reaching to about 1.5 to 2.0 at%.
8. Hard material coating according to claim 1 to 7 characterized by exchanging said yttrium for yttrium and alloy of scandium.
9. Hard material coating according to claim 1 to 8 characterized by content of said scandium reaching to 50at(s)%.
10. Hard material coating according to claim 1 to 9 characterized by the base layer which adjoins a substrate not containing an yttrium substantially.
11. Hard material coating according to claim 1 to 10 characterized by said coating consisting of TiAlN/TiN of 0.1 - 4at% Y content, TiAlN/ZrN, TiAlN/CrN, TiAlN/MoN, and a multilayer superlattice of TiAlN/WN.
12. Hard material coating according to claim 1 to 11 characterized by for said coating consisting of TiAlN/TiN, TiAlN/ZrN, TiAlN/CrN, TiAlN/MoN, and a multilayer superlattice of TiAlN/WN, and said Y being incorporated by the TiAlN layer of superlattice coating.
13. It is hard material coating according to claim 1 to 12 characterized by consisting of Cr 2at(s)% of preferably 1 - 10at% of a total metal content.
14. Hard material coating according to claim 13 characterized by using Cr instead of an yttrium.
15. Hard material coating according to claim 1 to 14 characterized by the 30 - 70at% thing which an additional carbon content exists at said layer.
16. Hard material coating according to claim 15 which said carbon is introduced only into an outside layer field, and is characterized by the thickness of the layer field of the outside amounting to 0.5-1 micrometer.
17. Hard material coating according to claim 1 to 16 characterized by all the thickness of hard PDV coating amounting to about 1.5-5 micrometers regardless of the presentation of said layer.
18. Hard material coating of a publication of either of claims 1-17 to which surface roughness of hard PDV coating on the substrate ground to Ra0.010micrometer is characterized by reaching the value not more than Ra0.050micrometer.
19. Hard material coating according to claim 1 to 18 to which the ingredient of said substrate consists of high-speed steel (HSS) or a hard metal, and the components to coat are characterized by being formed of forming tools, such as a twist drill, a milling cutter, a reamer, the exchangeable cutting tip or ***** punch, and a forging die.
20. PVD which coats a substrate with hard material coating according to claim 1 to 19 characterized by at least one cathode using the multiple-targets vacuum evaporationno equipment with which the substrate which is not equipped with

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Y content target but is coated attaches the substrate in pivotable substrate attachment equipment so that it may be intermittently exposed to Y content target.

21.4 cathodes -- especially -- every four length -- a line -- the approach according to claim 20 which has a cathode and is characterized by vapor-depositing said coating within 4 target compound arc / non-equilibrium magnetron PVD vacuum evaporationo equipment with which the substrate with which only one of them equips with and coats Y content target is attached in the pivotable substrate attachment equipment which permits substrate rotation of a duplex at least.

22. The approach according to claim 20 or 21 characterized by equipping with Cr target especially one of said the cathodes used as a cathode of cathode arc etching, and only one of equipments and the three cathodes of these equipping the location of other three cathodes with Y content target for a TiAl target.

23. The approach according to claim 22 which mixes Cr in at least one of the TiAl(s) of multiple-targets PVD coating equipment, especially arc coating equipment, and is characterized by using it for arbitration instead of an yttrium.

24. The approach according to claim 19 to 23 characterized by first turning ON the cathode behind the target which contains an yttrium after vacuum evaporationo of the base layer to the substrate top which does not contain an yttrium substantially, i.e., the base layer in which an yttrium exists as an impurity as an intentional component of the layer.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Hard material coating which uses an yttrium, and its vacuum evaporation approach related field This invention relates to the PVD hard coating ingredient of the PVD hard coating ingredient for engineering components (PVD hard coating) used by hot environments, and the tool of especially the for the non-cooling agent of an ingredient, and for non-lubricant cutting.

Prior art Especially in the auto industry, as for the non-cooling agent of an ingredient and non-lubricant cutting especially die steel or the non-cooling agent of a metal like an aluminium alloy, and non-lubricant cutting, importance is increasing increasingly.

The TiN layer and TiCN layer which were vapor-deposited with known PVD and a known CVD method cannot attain this purpose. It is because all begin to oxidize with operating temperature higher than 400 degrees C and are considerably worn out especially in a cutting edge. This has the very weak oxide generated and is because it breaks from TiN or TiCN coating for those low bond strength and a different thermal expansion. Therefore, the thickness of the layer of a marginal field decreases considerably continuously during cutting at an elevated temperature. The same effectiveness may also produce a forming tool.

It turned out that it is suitable in order that TiAlN applied to PVD as hard material coating may bear an oxidation process. For example, ** which can raise the temperature which begins to oxidize when a hard material layer consists of a 50at(s)% Ti and 50at(s)% aluminum to 700-800 degrees C

とが報告されている (W.-D. Münz, J. Vac. Sci. Technol., A4(6)

(1986) 2117.

More aluminum contents, i.e., aluminum content to 70at(s)% of each metal content, are reported. It is known for the field of coating of a turbine blade by adding an yttrium that the oxidation resistance of the thermal break of superalloy like CoCrAlY or a zirconium dioxide will increase.

In the field of coating of hard material, although the layer of TiYN of Y content beyond 10at% was reported, it turned out that this layer is not suitable for industrial use mainly for that brittleness (J. R. Roos, J. P. Celis, E. Vancoille, H. Veltrop, S. Boelens, F. Jungblut, J. Ebberink, H. Homberg, Thin Solid Films, 193/194 (1990) 1543).

Outline of invention The purposes of this invention are stabilizing thermally the interface between hard material coating and each substrate, and decreasing the manifestation of oxidation further.

By this invention, it proposes adding a small amount of yttrium of duality, 3 yuan, or 4 yuan in a TiAl multicomponent layer for this purpose. As for an yttrium, it is desirable to be distributed over an ununiformity to the growth direction of coating. This means that distribution is not uniform at right angles to a substrate front face.

The alloy which contains an yttrium or a pure yttrium, and a pure scandium especially is added to well-known TiAlN.

As for an yttrium, according to this invention, it is desirable to add by the 0.1 - 4.0at% density range during the multilayer coating tip of a 3 yuan TiAlN alloy or TiAlN/CrN, TiAlN/ZrN, TiAlN/TiN, TiAlN/MoN, and TiAlN/WN.

The percent value of an yttrium is estimated as percent of only a metal component. It is desirable to use only Ti and aluminum component [1.5 - 2.0at% of] Y content.

Coating of a tool is sputtering (non-equilibrium (it invar-runs)).

ス) マグネトロン U B M) (W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol., 4

As 8 (1991) 81, cathode arc evaporation, for example, a guide arc, i.e., a control arc, or cathode arc evaporation / sputtering 組合せ方法 (W.-D. Münz, D. Schulze, F. J. M. Hauzer, Surf. Coat.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

It is desirable that the combination of Technol., 50 (1992) 169, sputtering / low-battery electron beam evaporation (anode arc evaporation), or low-battery evaporation / cathode arc evaporation generates.

Uneven distribution of the yttrium in the growth direction of hard coating is attained by special selection of vacuum evaporation conditions. Distribution of the longitudinal direction of an yttrium parallel to a substrate front face must be uniform as much as possible. Uneven distribution of the growth direction is acquired by using a multiple-targets non-equilibrium magnetron sputtering system. Drawing 1 shows the cross section of industrial 4 target PVD coater (full).

細な説明 : W.-D. Münz, D. Schulze, F. J. M. Hauzer, Surf. Coat.

Technol., 50 (1992) 169. Four cathodes are perpendicularly attached in the door of a vacuum chamber. These cathodes are designed by linearity. The target (thickness of a target: 1-2cm) of four rectangles of a 60cmx20cm typical dimension is attached in four cathodes. The substrate (all over drawing, shown as a base) to coat is attached in a rotation turntable as shown in drawing 1. These substrates are exposed to 3 times as many planetary rotation as this so that it may be drawn by the arrow head of drawing 1. These substrates pass along all four cathodes that collects the vaporized atoms by which the spatter was carried out from the cathode during coating. When uniform distribution of an alloy ingredient is required, the same sputtering ingredient must be attached in all four targets. In vacuum evaporation of TiAlYN, all four cathodes must be equipped with the target of the same presentation.

It is the desirable description of this invention to avoid that an yttrium is incorporated by homogeneity covering the thickness of the whole hard material layer like [in case an yttrium is distributed over equal concentration over all the targets in the multiple-targets vacuum evaporation equipment contained in a vacuum evaporation process].

Therefore, according to this invention, an yttrium is distributed over an ununiformity covering the thickness of the whole hard material layer, and this special distribution is acquired within the multiple-targets vacuum evaporation equipment used only as a desirable single target at an alloy without using an yttrium as an alloy into all targets.

Operation gestalt of invention The advantageous example of this invention is explained to the following examples in relation to drawing 1 - drawing 8 while indicating it to a subclaim.

If the multiple-targets vacuum evaporation equipment with which an yttrium is distributed over equal concentration over all the targets contained in the vacuum evaporation process of TiAlN is used, it can be shown that an yttrium is incorporated by homogeneity over the whole hard material layer.

Although this affects generation of the precise oxide layer of coating of a hard nitride, for example, the top face of TiAlN, fluctuation of the interface between coating of a nitride and a substrate takes place with a temperature rise. This fluctuation was only able to be prevented according to uneven distribution of Y in the growth direction of coating mentioned above.

In detail, the following target assemblies were used. For the combination of a guide arc / non-equilibrium magnetron vacuum evaporation process, Cr target was prepared in one cathode. This Cr target performed the metal ion etching process within guide arc discharge, and it was used for it in order to establish a beautiful substrate front face within a vacuum. Cr is a substrate table.

面に蒸着して蒸着した TiAlN (W.-D. Münz, I. v. Smith, L. A.

Donohue, V.S.Brooks, and the German patent application 195th -- in order to decrease generation of the drop which produces the growth defect in 47 305.1 No. or TiAlYN, it chose as a target ingredient. Two targets were what consists of a 50at% Ti and 50at(s)% aluminum. Y content target which consists of a 48at(s)% Ti, a 48at(s)% aluminum, and 4at(s)% Y typically was attached between two TiAl targets.

Drawing 1 shows the actual target assembly. The sequence of a rough process is shown in drawing 2. This drawing also shows starting without vacuum evaporation of the hard coating by the non-equilibrium magnetron using a TiAlY target first. Vacuum evaporation of a pure TiAlN base layer heightens the adhesion force of TiAlN coating of 4 yuan like [at the time of mentioning above about TiAlYN] like TiAlNbN.

Moreover, Cr cathode was used during vacuum evaporation of TiAlN and TiAlYN in non-equilibrium magnetron mode with the very low output level. Although the TiAl target and the TiAlY target were operated by 8-10kW, 0.2-1kW of Cr targets was typically operated by 0.5kW. First, it considered preventing the cross contamination from a TiAl target. However, it turned out that coating of a low chromium content increases oxidation resistance as compared with pure TiAlN coating. The detailed combination of a coating parameter is shown in Table 1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表 1 : 典型的なターゲットの大きさ 6 0 c m × 2 0 c m の 4 カ
ソード複合アーク／不釣り合いマグネトロンの P V D コーティング装
置用の重要なプロセスパラメータ

<u>工程段階</u>	<u>単位</u>	<u>パラメータ範囲</u>	<u>推奨条件</u>
<u>基板加熱温度</u>	℃	250～550	450
<u>金属イオン化</u>			
ターゲット材料	at%	100 Crまたは	100 Cr

THIS PAGE BLANK (USPTO)

	at%	100	
アルゴン圧力	mbar	$0 \sim 5 \cdot 10^{-3}$	$0.3 \sim 0.6 \times 10^{-3}$
電流	A	50 ~ 200	100
基板バイアス	V	-1800 ~ -1500	-1200
温度	°C	350 ~ 550	420 ~ 450
所要時間	min	1 ~ 20	10

蒸着ベース層 (UBM)

全圧力 (Ar+N ₂)	mbar	$2 \sim 10 \times 10^{-3}$	3.15×10^{-3}
アルゴン圧力	mbar	$1.5 \sim 9 \times 10^{-3}$	3.25×10^{-3}
UBMカソード数		2	2
TiAl当りの出力 カソード	kW	6 ~ 12	8
Crカソードの出力	kW	0 ~ 1.5	0.5
バイアス電圧	V	-50 ~ -100	-75
バイアス電流密度	mA/cm ²	2 ~ 5	3
温度	°C	350 ~ 550	420 ~ 450
膜厚	μm	0.1 ~ 2	0.2

TiAlYNの蒸着

全圧力 (Ar+N ₂)	mbar	$2 \sim 10 \times 10^{-3}$	3.5×10^{-3}
アルゴン圧力	mbar	$1.5 \sim 9 \times 10^{-3}$	3.25×10^{-3}
TiAl出力 (2x)	kW	6 ~ 12	8
TiAlY出力 (1x)	kW	6 ~ 12	8
Cr出力	kW	0.2 ~ 1.5	0.5
バイアス電圧	V	-50 ~ -100	-75

THIS PAGE BLANK (USPTO)

バイス電流密度	mA/cm ²	2~3	3
温度	℃	350~550	420~450
膜厚	μm	2~6	3~5
基板冷却温度	℃	150~300	200+

if "the desirable vacuum evaporation conditions" shown in Table 1 is used -- WDX (wavelength dispersive X-ray spectrometry)

It turned out that the metal components of hard material coating are the following film presentations as be alike.

40at(s)% Ti 56at% aluminum 2at% Y 2at% Cr SNMS (secondary-neutral-mass-spectrometry method (Secondary Neutral Mass Spectroscopy))

It is used and stabilization of the interface between the hard coating and the steel substrates by the uneven incorporation of Y is shown in drawing 3 - drawing 5.

Drawing 3 shows completely uniform distribution of the coating components aluminum (4) and Ti (6) and Cr (7) covering all thickness range, and N (3). The reinforcement of metal concentration is given by the non-adjusted value. Y is not incorporated in this coating. Therefore, Y is only identified as a low-concentration irregular element. This sample was heat-treated at 800 degrees C in air for 1 hour. In spite of this heat treatment, rapid attenuation of the signal (8) of Fe is observed and it is shown that remarkable distribution of Fe to the inside of hard coating did not take place. A little thin oxide layer is generated by the top face of TiAlN coating so that it may be shown by parallel reduction of the signal (3) of the rapid increment in the signal (1) of oxygen, and N.

However, if heat treatment temperature becomes high to 900 degrees C, remarkable distribution of Fe of a under [coating] is observed (drawing 4). Generation of a surface oxide layer increases. Signal

The configuration of 4 (aluminum), 5 (Ti), 1 (O), and 3 (N) shows that a dark aluminum top-face layer and a dark Ti oxide are generated between aluminum oxide and the TiAlN film by the oxide which hardly contains N. Generation of the oxide of the shape of sandwiches which does not contain N of the top face of this TiAlN coating is checked by former research (D). McIntyre, J. E. Greene, G. Håkansson, J. -E. Sundgren, W. -D.

Münz, J. Appl. Phy. 67 (1990) 1542) 。観測されたデータ (図 4

The thickness of a 0.8-micrometer oxide can be presumed by the extrapolation from **** "A." The uneven incorporation of Y of a under [coating] changes completely the result obtained by SNMS analysis (drawing 5). Like the case of 800 degrees C, rapid attenuation of the signal 6 of Fe is observed by the interface, and it is shown clearly that distribution of Fe is controlled completely.

The Y itself seems to be distributed between an oxide on top and an interface at homogeneity. SNMS does not permit disassembly of a stratified object, therefore does not permit the uneven incorporation of Y of a under [coating]. It can be considered for rotation of a substrate electrode holder that the concentration of Y is the concentration of the stratified object which changes for example, in the growth direction in abbreviation sine. While it is shown whether there to be than that in which a dark aluminum oxide does not contain Y, or more SNMS is few, it is only shown whether what shows whether Y is incorporated by the part of Ti oxide exists. Moreover, the thickness of a sandwiches-like oxide decreases to about 0.65-micrometer thickness by the incorporation of Y.

The effect of the oxidation resistance on low-concentration Y and low-concentration Cr to generation of inactivation oxide coating to the top face of hard nitride coating was proved by TG (heat mass) analysis. Drawing 6 shows the constant-temperature line recorded over the reaction time by 10 hours in air at the temperature of 900 degrees C. it turns out that it is alike by the hot air with the oxidation under reaction of TiAlN, and 2at(s)% Cr is already decreasing the increment in weight. However, when Y was added in "ununiformity" mode during coating, it turned out that it is improved most notably.

For the comparison, the oxidation behavior of TiN is also shown in drawing 6 . It turns out that the increment in weight increases rapidly for the spontaneous generation of TiO₂ in 900 degrees C. Coating has already oxidized completely 1 hour after. Therefore, in this temperature requirement, in order that a stainless steel substrate ingredient may only oxidize slightly, carrying out the increment in weight further is not observed.

With the discrete concentration of Y to one target, it is influenced [substantial] of the growth device of coating. Coating which does not contain Y showed remarkable <111> preferred orientation in X-ray analysis. Drawing 7 a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

shows the XRD Fig. of Ti0.42aluminum9.58N coating.

The XRD Fig. of TiAlN which has continuous Y distribution is very alike although the peak is large somewhat, and it shows the higher internal stress and a smaller particle size of polycrystal coating. If Y is incorporated from a single target, a XRD spectrum will change completely. As shown in drawing 7 b, <111> preferred orientation changes to the <200> preferred orientation which has the sharp peak which became very small. Both a larger peak and <200> preferred orientation show a smaller particle size of the growth film, and a continuous re-nucleation.

It turned out that the heat stabilization which the interface mentioned above put into practice can be attained under target arrangement conditions as shown in drawing 1. Moreover, as compared with cathode arrangement of a series of small circular cathodes which are used to a cathode arc evaporator very well, a linear cathode is parallel to a substrate front face, crosses the total height of a cathode overall length, and permits very uniform distribution of Y content.

The assumption of the continuous re-nucleation and the atomization which are produced according to uneven distribution of Y of the growth direction of coating is raised by cross-section TEM (transmission electron microscope inspection) analysis.

Drawing 8 a is the TiAlN coach to whom it was reported [in / drawing 8 a and drawing 8 b show the TEM image by which computer processing was carried out, and / former research].

ングの典型的な柱状成長を示している (G. Håkansson, J.-E. Sund

gren, D. McIntyre, E. Greene, W.-D. Münz, Thin Solid Films,

153 (1987) 55.

However, drawing 8 b is proving the fine fine grain film growth which shows regular pillar-shaped growth clearly only immediately near the interface. Into this part of coating, as shown in drawing 2, the base layer vapor-deposited.

Moreover, drawing 8 b is checking an understanding about reduction of oxidation of Y content TiAlN coating for the diffusion path of the oxygen which met the particle size which decreases and which was extended clearly. Moreover, it is also known that fine grain hard coating will receive high internal stress. Therefore, since the effect of internal stress to adhesion of coating must be decreased according to this interface with an inclination, the result of TEM shows that installation of the base layer which does not contain Y is right. The higher internal stress of a fine grain TiAlYN can also be quantified with the strengthening degree of hardness HK 2700 as compared with coating which does not contain Y of HK2400 typically.

It was shown that the effectiveness produced by the incorporation of Y mentioned above by experiment when the yttrium was used as the alloy with a scandium can be improved further. It turned out that the typical constituent of a 50at(s)% Y and 50at(s)% Sc does remarkable effectiveness so.

In addition, in order to bring about the advantageous effect of an yttrium, it is hard material ****.

体を非常に滑らかにすることを示した (W.-D. Münz, I. V. Smith,

L.A. Donohue, J.S.Brooks, and patent application 19547th -- No. 305.1.

For example, in the surface roughness of the range of Ra=0.150-0.3micrometer produced by generation of the drop under cathode arc discharge evaporation, the cutting behavior of the twist drill in actuation in which it does not cool is restricted a little. However, in Ra<0.050micrometer granularity, it turned out that a life is raised substantially.

The following trials were performed about the twist drill.

Tool Twist drill Diameter of 8mm Blind hole Diameter of 27mm Cut ingredient GG27 (trial iron)

Cutting speed 60 m/min Feed per revolution 0.2mm / rotational frequency The following results were obtained by the drilling test.

It is punching although not coated. 17 holes Punching of TiAlN (Ra=0.15-0.20micrometer) 100 holes Punching of TiAlN (Ra<=0.05micrometer) 250 holes Punching of TiAlYN (Ra<=0.05micrometer) 600 to 1,100 hole

THIS PAGE BLANK (USPTO)

参考文献

W.-D. Münz, J. Vac. Sci. Technol. A4 (6) (1986) 2117

J.R. Roos, J.P. Celis, E. Vancoille, H. Veltrop, S. Boelens, F. Jungblut,

J. Ebberink, H. Homberg, Thin Solid Films, 193/194 (1990)
1542

W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol. 48 (1991) 81

W.-D. Münz, D. Schulze, F.J.M. Hauzer, Surf. Coat. Technol.
50 (1992) 169

W.-D. Münz, Werkstoffe und Korrosion, 41 (1990) 753

W.-D. Münz, I.V. Smith, L.A. Donohue, J.S. Brooks,
ドイツ特許出願第195 47 305.1号

W.-D. Münz, T.T. Trink, T.Hurkmans, D44 05 477A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D. McIntyre, J.E. Greene, G. Häkansson, J.-E. Sundgren, W.

-D. Münz,

J. Appl. Phys. 67 (1990) 1542

G. Häkansson, J.-E. Sundgren, D. McIntyre, J.E. Greene, W.

-D. Münz,

Thin Solid Films, 153 (1987) 55

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

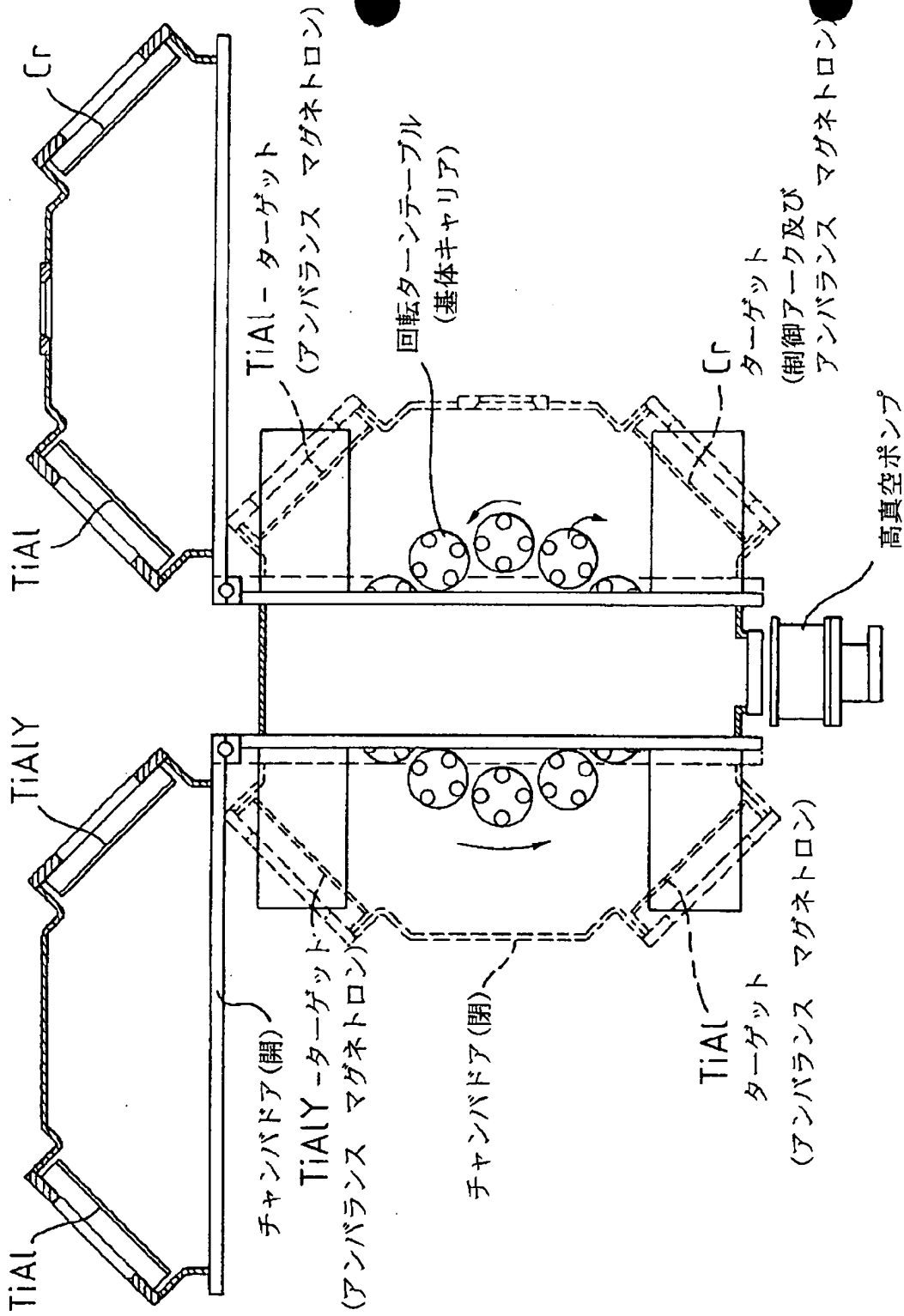
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1 PVD コーティングシステム.
(断面)



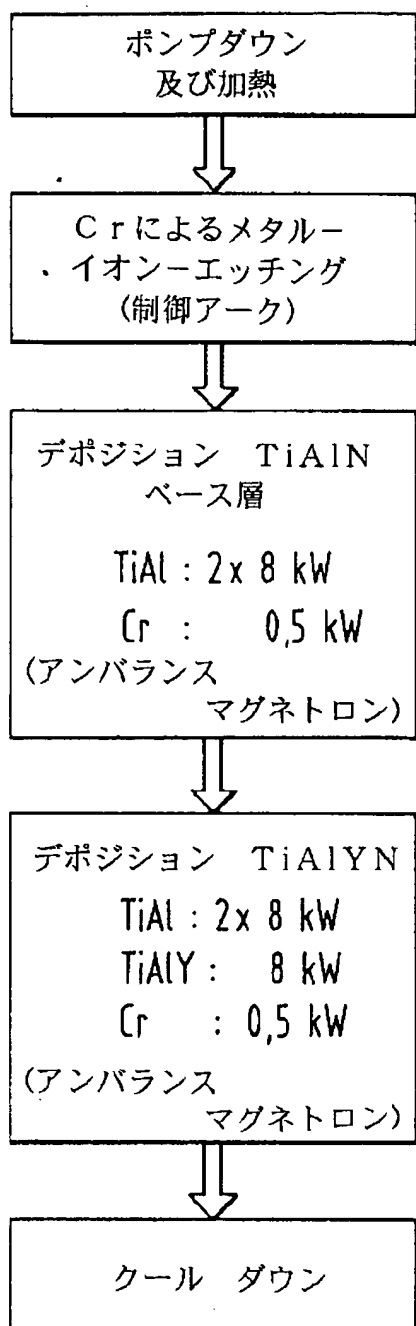
[Drawing 2]

THIS PAGE BLANK (IJSPTO)

Fig. 2

デポジション プロセス

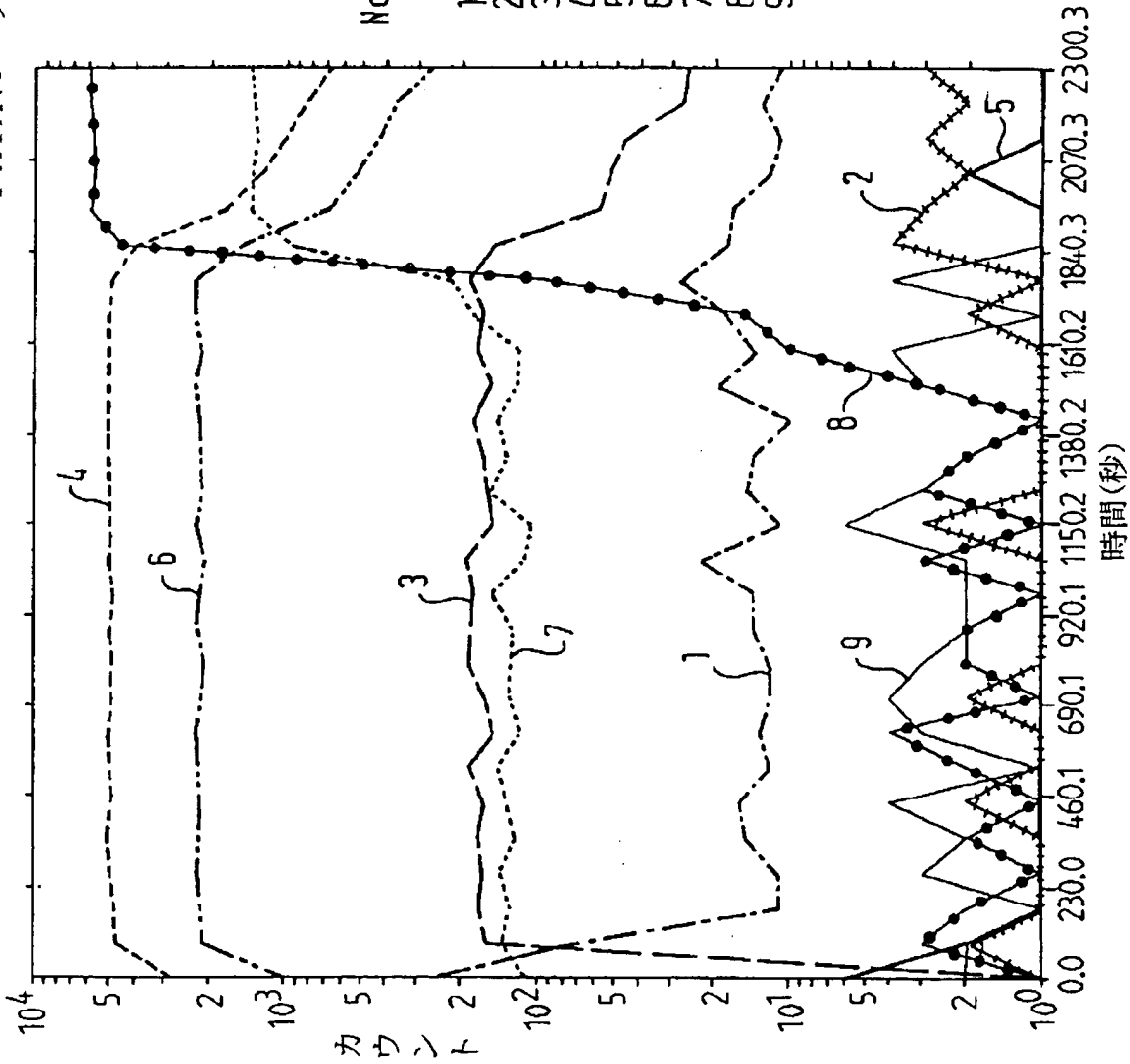
(概略)



[Drawing 3]

THIS PAGE BLANK (USE IT)

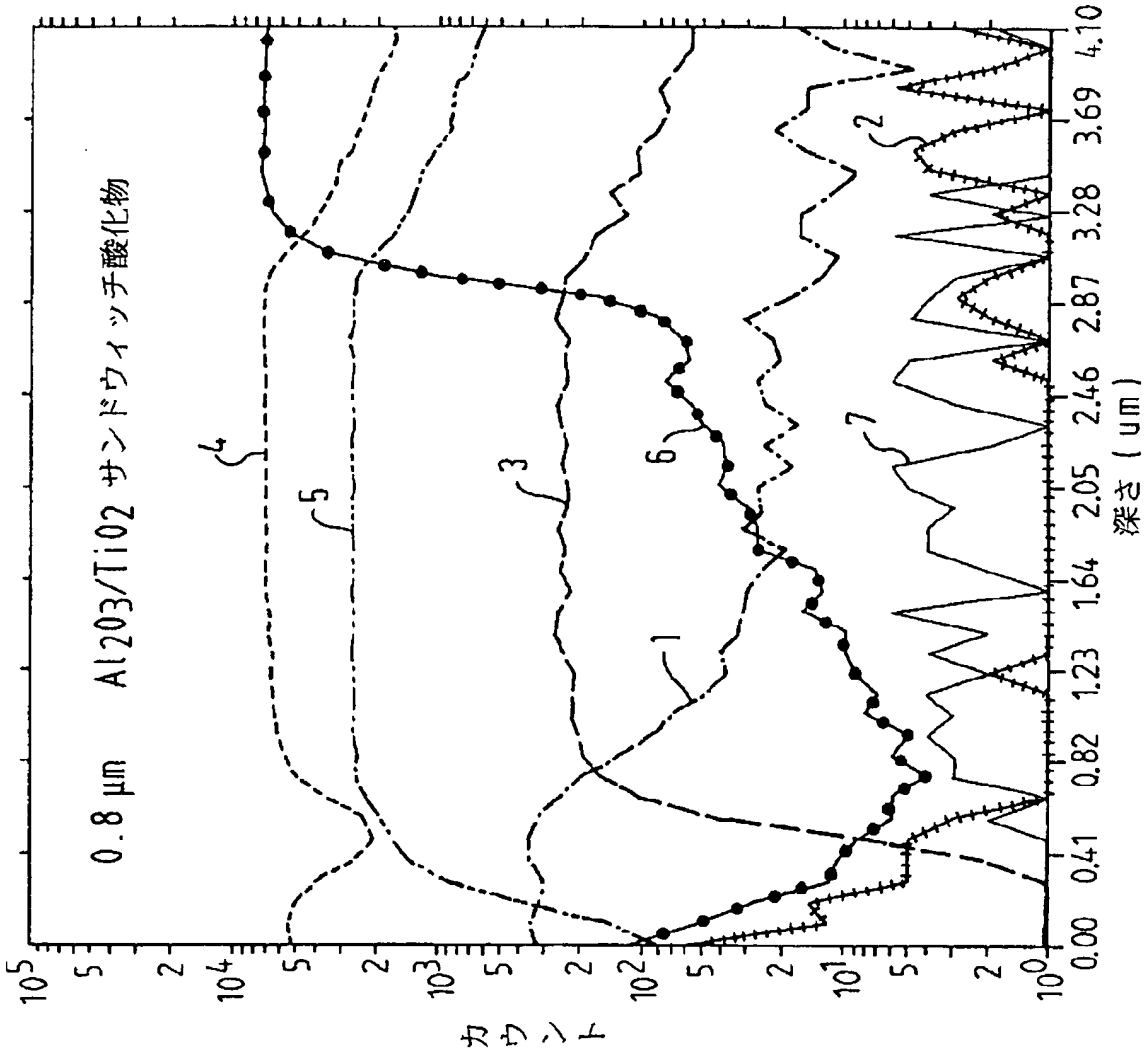
Fig. 3 800℃/1hでの空气中熱処理後の空気中熱処理後における、Yを用いない
TiAINコーティングのSNMSプロファイル



[Drawing 4]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 4 9000℃/1hの空气中熱処理後における、Yを用いない
TiAlNコーティングのSNMSプロファイル



SNMS 深さプロファイル

No	元素名	原子量	ターゲット	時間
1	O	16.0	50.0	9.8
2	C	12.0	50.0	9.8
3	H	14.0	50.0	9.8
4	Al	27.0	50.0	9.8
5	Ti	48.0	50.0	9.8
6	Fe	56.0	50.0	9.8
7	Y	89.0	50.0	9.8

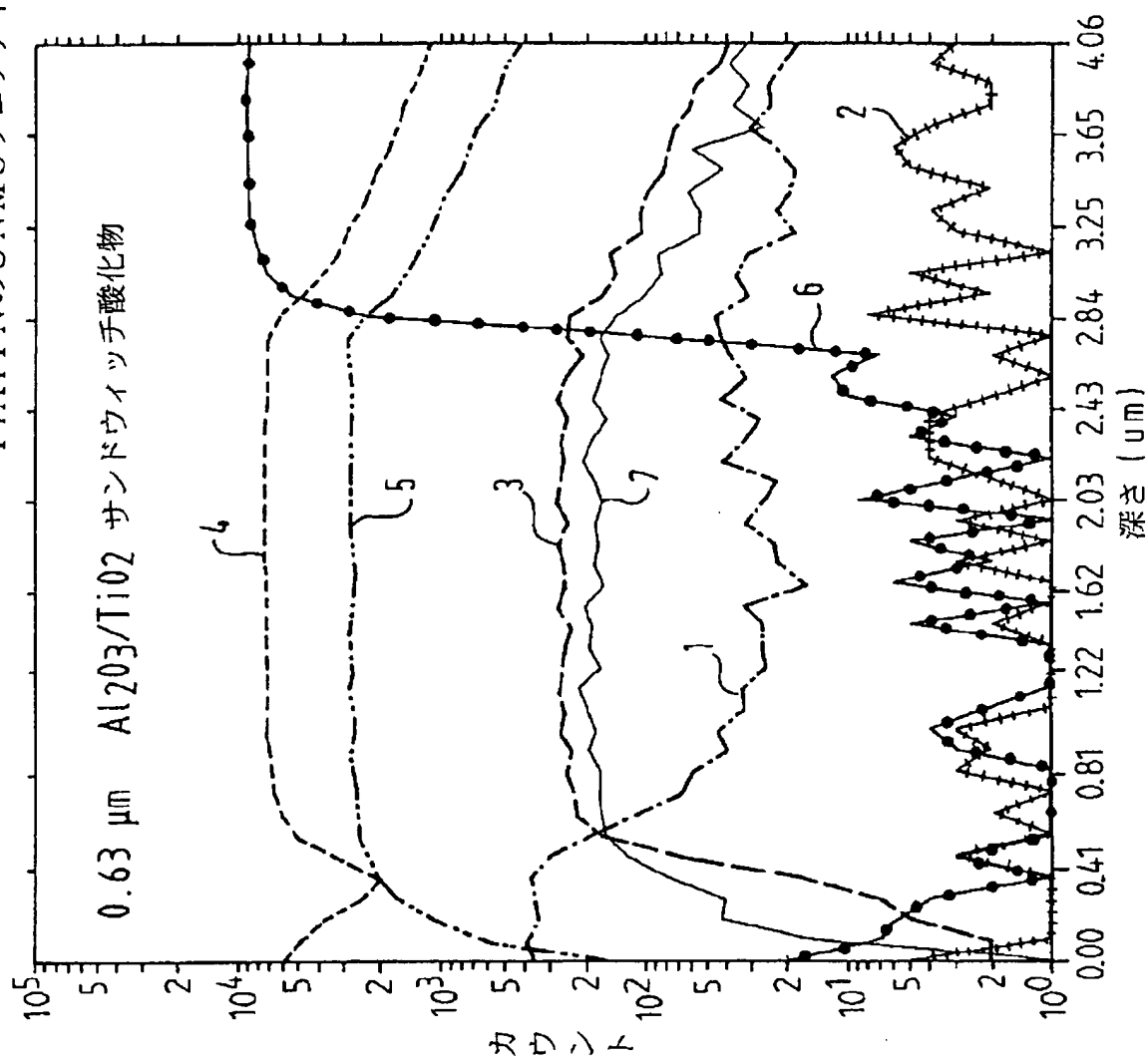
Crは表示せず

Ga+主ビーム 16keV 150nA
校正: a9000
#A.9 TiAlN 900C

[Drawing 5]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

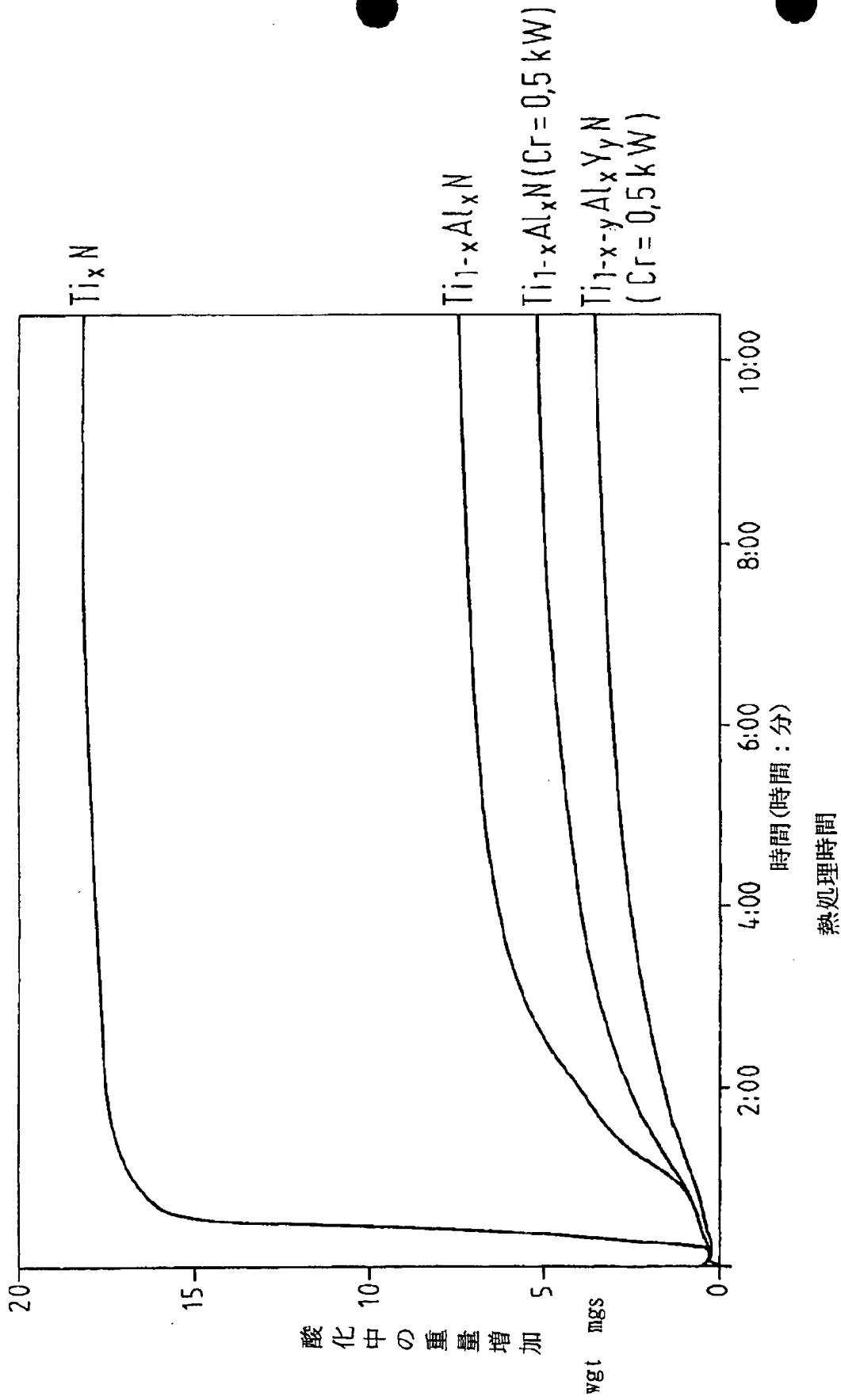
Fig. 5 900°C/1hの空气中での熱処理後における
TiAlYNのSNMSプロファイル



[Drawing 6]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.6 種々のハードコーディングの等温重量測定

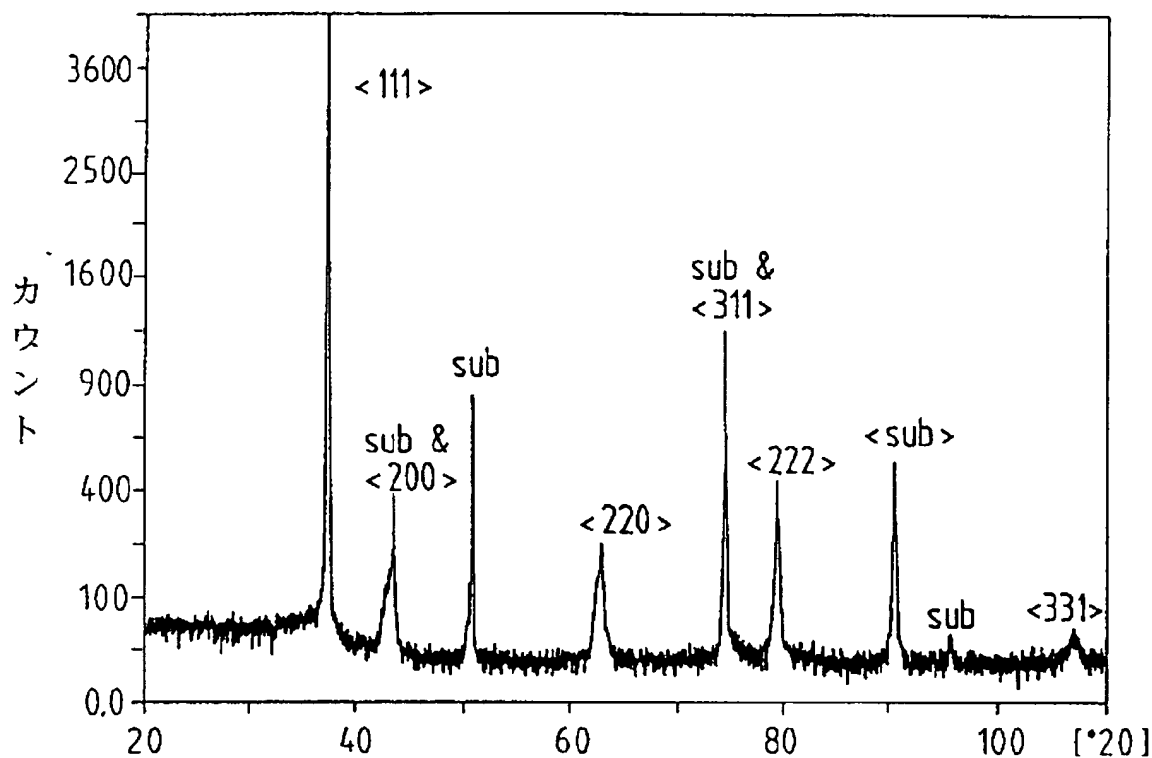


[Drawing 7]

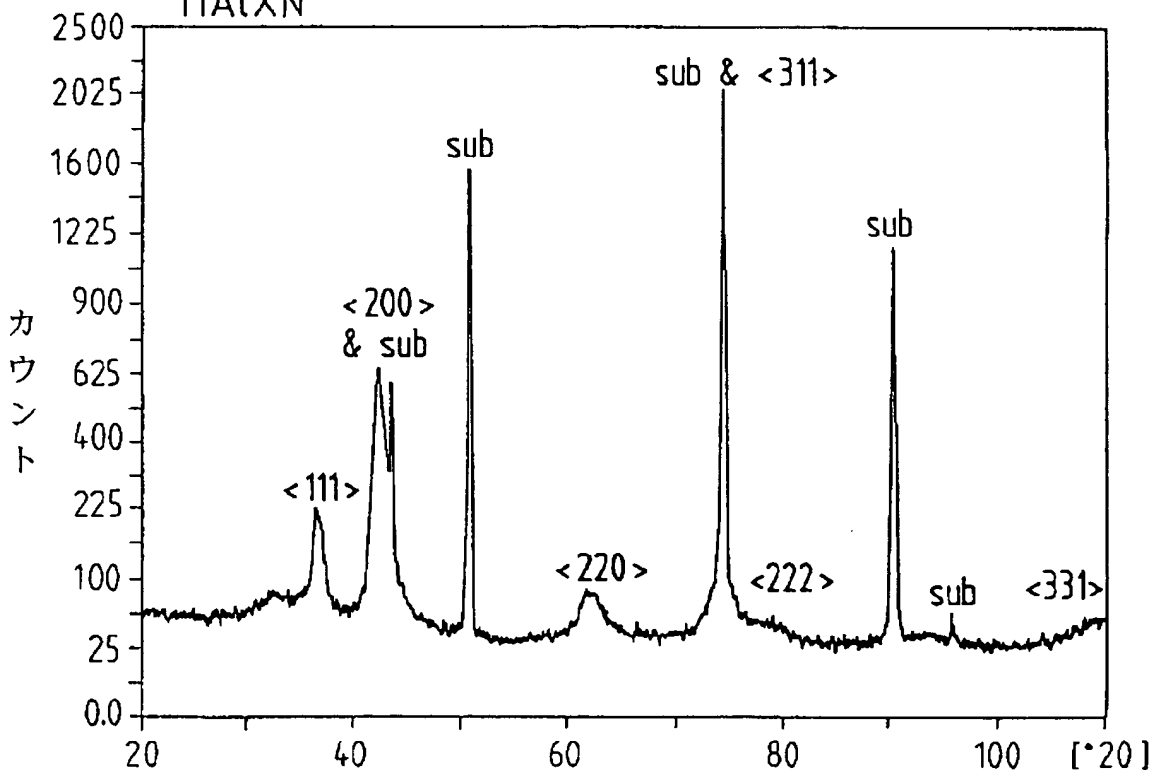
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.7 TiAlN及びTiAl_{0.5}YNのXRD分析
(多結晶質B1-NaCl構造)

a)



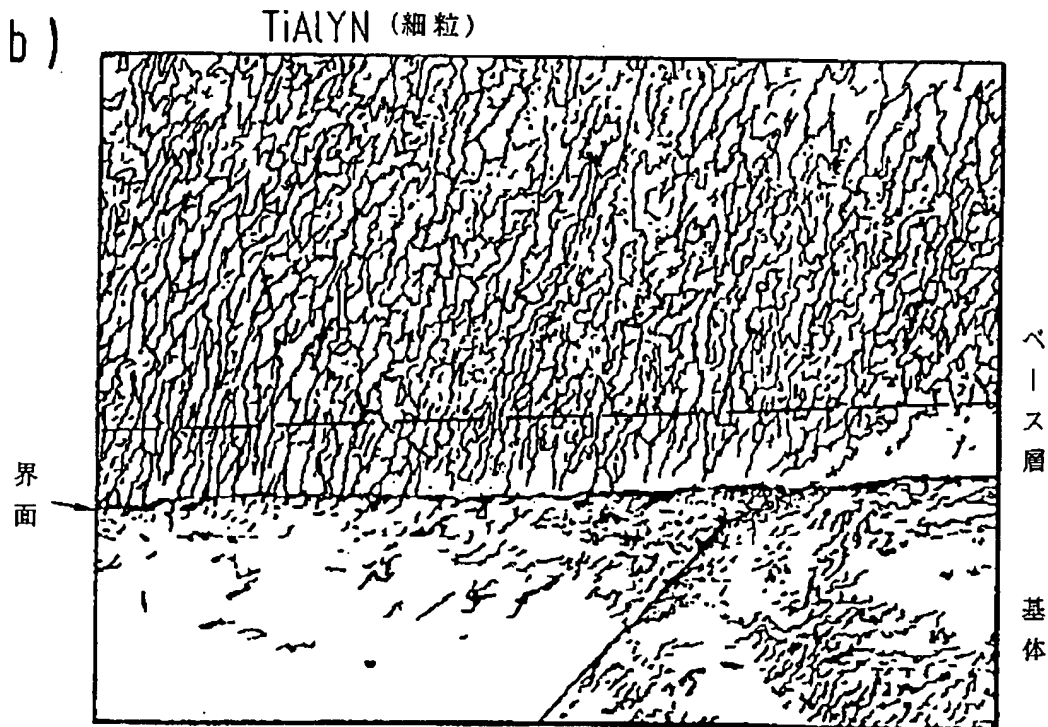
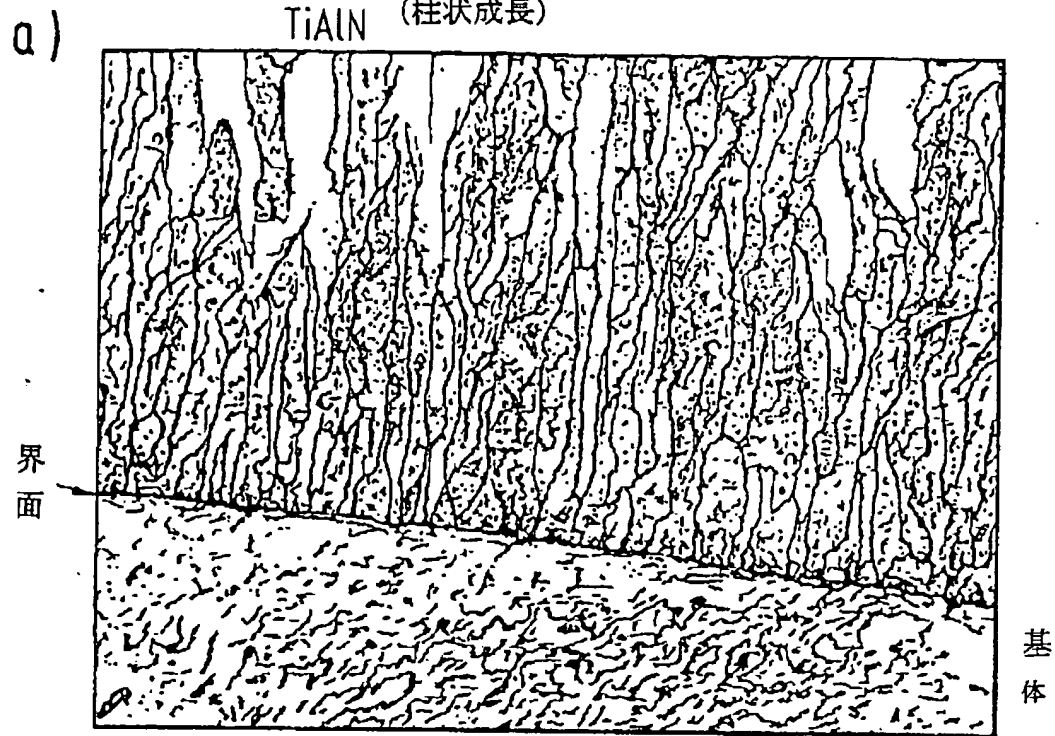
b)



[Drawing 8]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.8 コンピュータ処理TEM断面イメージ
(50000倍)



[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)